N° d'ordre : 128

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

ÉLIANE DUPART

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licenciée ès-Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur la Structure Électronique de Semi-Conducteurs à Bande Interdire Étroite : Pyrocarbones et Alliages Bismuth-Antimoine.

2e Thèse - Mesure des Susceptibilités Magnétiques.

Soutenues le **17 décembre 1968**, devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut,
Professeur ..... Président

M. RUAMPS, Professeur .....
M. MARCHAND, Professeur ..... } Examinateurs

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549612_0020

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

ÉLIANE DUPART

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licenciée ès-Sciences Physiques

1re Thèse - Recherches sur la Structure Électronique de Semi-Conducteurs à Bande Interdire Étroite : Pyrocarbones et Alliages Bismuth-Antimoine.

2e Thèse - Mesure des Susceptibilités Magnétiques.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER.....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN.....	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS.....	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON.....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS.....	Chimie Organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie Physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID.....	Physiologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire

M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. FRAINNET	Chimie Organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
M. MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU

M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. N...	Biochimie
M. N...	Informatique
M. N...	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M. LACAZE	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. GOMEL	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BABIN	Physique - C.S.U. de PAU
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. METRAS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DUMERY	Mécanique
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. BECKER	Mathématiques
M. N...	Physique - C.S.U. de PAU
M. N...	Physique théorique
M. N...	Physique théorique
M. N...	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

AVANT - PROPOS

-:-:-:-:-:-:-:-

Ce travail a été effectué à l'Institut de Magnéto-Chimie du C.N.R.S. dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT. Je suis heureuse de lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma vive reconnaissance.

Qu'il me soit permis de témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MARCHAND qui me guida au cours de cette étude ; son aide précieuse et constante me fut toujours d'un grand secours et d'un grand réconfort moral.

Je prie Monsieur le Professeur RUAMPS qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse de trouver ici mes plus sincères remerciements.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur J.W. McCLURE dont les nombreux conseils ont facilité l'achèvement de ce travail.

Tous mes camarades de laboratoire et spécialement ceux du groupe de recherches sur le carbone, m'ont apporté leur aide avec beaucoup d'amitié et de sympathie, je les en remercie chaleureusement.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE L'ALLIAGE BiSb

CHAPITRE I - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS -

Ia - STRUCTURE CRISTALLINE
A - Bismuth et antimoine purs
B - Alliages BiSb

Ib - STRUCTURE ELECTRONIQUE
A - Description du modèle du bismuth pur
B - Description du modèle de BiSb

Ic - ETUDES ANTERIEURES DES PROPRIETES ELECTRIQUES, GALVANOMAGNETIQUES ET MAGNETIQUES
A - Notation
B - Résistivité
C - Effet Hall et magnétorésistance
D - Propriétés magnétiques

Id - CONCLUSION

CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE DES ALLIAGES $Bi_{1-x}Sb_x$ -

IIa - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES

IIb - APPAREILS ET METHODES DE MESURES
A - Diamagnétisme
B - Résistivité, effet Hall et magnétorésistance

IIc - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Définition des échantillons

B - Constitution des échantillons

C - Diamagnétisme

D - Résistivité, coefficients galvanomagnétiques

CHAPITRE III - INTERPRETATION DES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES ALLIAGES BiSb

IIIa - PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES A 77°K

A - Rappels théoriques

B - Cas des alliages BiSb : approximations possibles

C - Représentation de σ_{xx} et $H\sigma_{xy}$ par des sommes de lorentziennes

D - Interprétation

E - Conclusion

IIIb - VARIATION THERMIQUE DE LA MAGNETORESISTANCE A 11 200 GAUSS

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DU DIAMAGNETISME DES ALLIAGES BiSb

IVa - INTRODUCTION

IVb - MODELE ELECTRONIQUE UTILISE

IVc - DETERMINATION DES VALEURS DES PARAMETRES

A - Détermination de χ^o et χ^o

B - Détermination de $g = \alpha / \alpha$

C - Détermination de D, η , T_o

IVd - CONCLUSIONS

CONCLUSION

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DES PYROCARBONES DOPES AU BORE

CHAPITRE I - ETUDE EXPERIMENTALE -

Ia - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES

Ib - MESURE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES

Ic - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Diamagnétisme

B - Effet Hall et magnétorésistance

C - Paramagnétisme

CHAPITRE II - INTERPRETATION ET DISCUSSION -

IIa - CONSIDERATIONS FENERALES

A - Modèle du "graphite Turbostratique Déficitaire"

B - Anisotropie magnétique du modèle B.3.B.

IIb - INTERPRETATION DES RESULTATS

A - Effet Hall et paramagnétisme

B - Anisotropie diamagnétique

IIc - CONCLUSIONS

A - Position du niveau de Fermi

B - Mobilité des porteurs de charges

C - Interactions entre les couches graphitiques

D - Corrélation entre α' et ΔE, α et ε_o

CONCLUSION

INTRODUCTION

-:-:-:-:-:-:-

Une partie de l'activité du laboratoire est consacrée à l'étude des carbones, produits résultant de la pyrolyse d'une substance organique. Ces études sont axées principalement sur la transformation thermique de ces carbones entre 1000°C et 3000°C, qui conduit à une série de composés dont les propriétés varient de manière continue. Le terme ultime de cette série est le graphite dont la structure de bandes d'énergie électronique est aujourd'hui bien comprise : le graphite est un semi métal en ce sens que les bandes de valence et de conduction se recouvrent très légèrement au voisinage des arêtes de la zone de Brillouin.

Les difficultés que l'on éprouve à rendre compte des propriétés électroniques des carbones semblent tenir essentiellement à ce que, d'une part ces corps ont des structures cristallines très mal définies et d'autre part à ce que le niveau de Fermi se trouve souvent situé au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin, dans une région où la répartition des niveaux d'énergie électroniques est très complexe.

On pourrait donc espérer a priori aboutir à une meilleure compréhension des propriétés électroniques des carbones dans deux cas particuliers :

a) en "substituant" aux carbones des corps de structure cristalline mieux définie mais présentant une structure similaire des bandes d'énergie électronique.

b) dans le cas où le niveau de Fermi est fortement abaissé au-dessous de l'arête de la zone de Brillouin.

1) Dans le premier cas il faudrait trouver un corps monocristallin dont on puisse faire varier la structure des bandes d'énergie électronique de manière à "simuler" les structures correspondant aux divers carbones prégraphitiques. Les solutions solides de bismuth contenant de faibles quantités d'antimoine paraissaient satisfaire à ces exigences. L'étude du diamagnétisme, de la résistivité, de la magnétorésistance et de l'effet Hall de ces monocristaux en fonction de leur composition sem-

blait donc pouvoir fournir des informations permettant de préciser les modèles électroniques des carbones.

Les différents travaux (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) effectués sur ces alliages au cours des dernières années sont assez fragmentaires et se rapportent surtout aux propriétés électriques et galvanomagnétiques. Ils ont conduit Jain (6) à décrire un modèle dérivé de celui de Blount et Cohen (17) proposé pour le bismuth pur. Par contre, peu d'études systématiques du diamagnétisme ont été effectuées. Nous avons repris l'ensemble de ces études sur des échantillons contenant 6 à 15 % d'antimoine(*).

2) L'abaissement du niveau de Fermi peut être obtenu par dopage avec du bore. Comme les pyrocarbones déposés vers 2000°C sont probablement les carbones prégraphitiques dont la structure cristalline est la mieux définie, nous avons entrepris une étude systématique des propriétés électroniques de ces pyrocarbones borés.

Le travail présenté ici est donc divisé en deux parties. La première, consacrée aux alliages bismuth-antimoine, nous a fourni des résultats, certes intéressants, mais, pour diverses raisons que nous examinerons, peu applicables aux carbones. La seconde partie au contraire, consacrée aux pyrocarbones borés, nous a permis comme on le verra, de préciser de manière appréciable la structure des bandes d'énergie des pyrocarbones.

(*) Nous remercions M. Dugué du "Groupement Composants" de la Compagnie Générale de télégraphie sans fil qui a eu l'amabilité de nous fournir les échantillons.

PREMIERE PARTIE

- ETUDE DE L'ALLIAGE BiSb -

CHAPITRE I

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Ia - STRUCTURE CRISTALLINE -

Avant d'étudier l'alliage BiSb, il convient d'examiner la structure cristalline de ses deux constituants.

A - Bismuth et antimoine purs -

Le bismuth comme l'antimoine cristallise dans le système rhomboédrique : l'axe de plus grande symétrie est un axe ternaire A_3.

Ils appartiennent au groupe de symétrie R - 3m (D^5_{3d} de Schoenflies) (1). Ce réseau est caractérisé par une maille multiple hexagonale (Fig. 1a). Les paramètres cristallins sont déterminés par diffraction des rayons X (2). En coordonnées hexagonales à 298°K, leurs valeurs sont les suivantes :

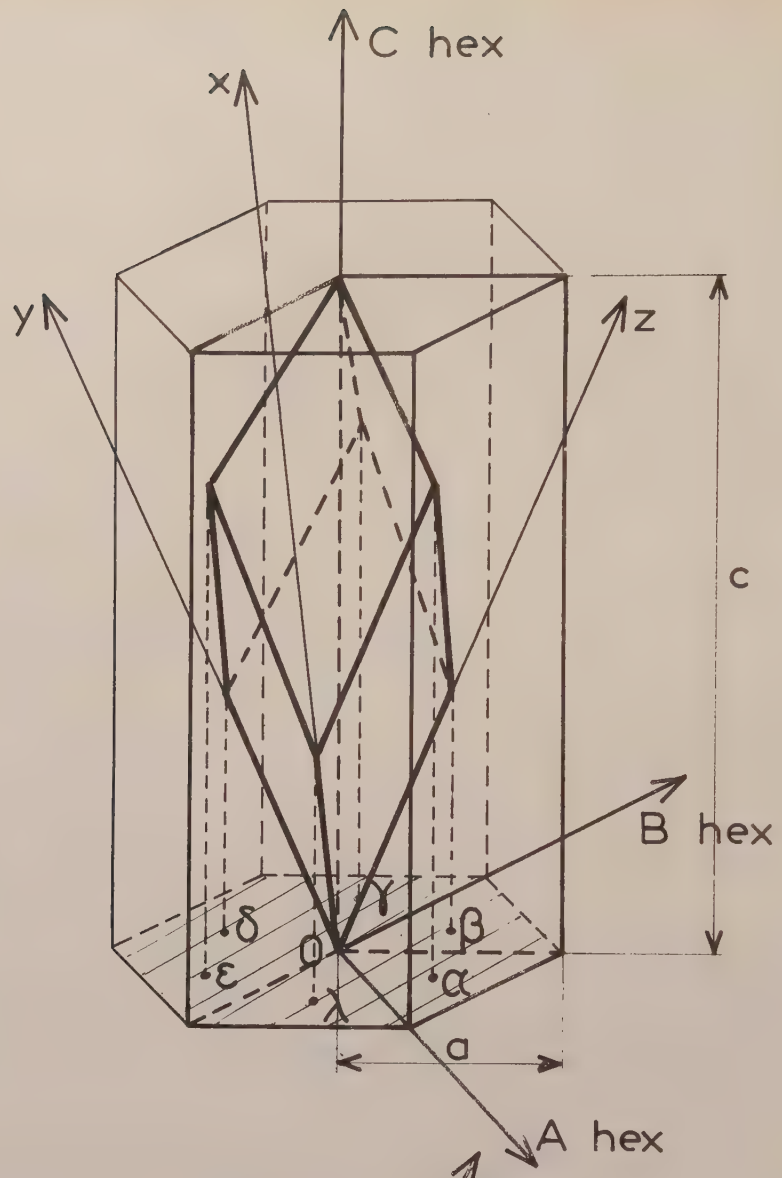
	Bi	Sb
a	4,546 Å	4,308 Å
c	11,862 Å	11,273 Å

Entre deux plans (001) du réseau hexagonal sont intercalés deux sous-réseaux plans : sur le plan (001) les noeuds du premier sous-réseau se projettent aux centres d'une série de triangles équilatéraux en α, γ, ε, ceux du deuxième aux centres d'une autre série en β, δ, λ (Fig. 1b).

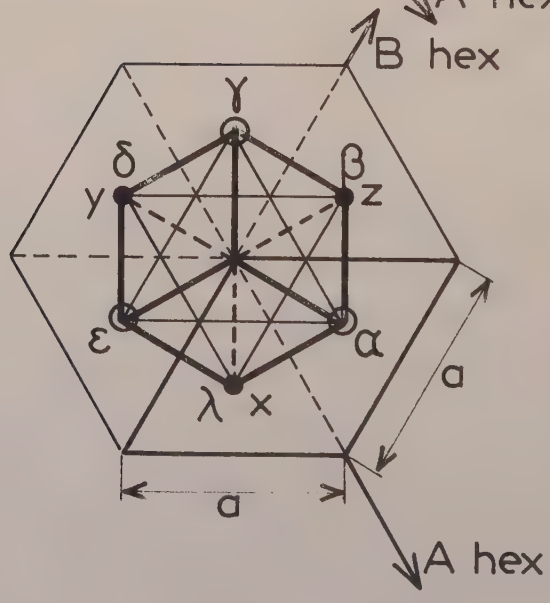
Les deux mailles (hexagonale et rhomboédrique) sont représentées sur la figure (1). Il y a deux atomes par maille rhomboédrique : leur position est caractérisée par le paramètre atomique u. En coordonnées hexagonales les atomes occupent les positions suivantes (Fig. 1) :

$$0,\ 0,\ (\pm u)c \qquad \frac{1}{3}a,\ \frac{2}{3}a,\ (\frac{1}{3} \pm u)c \qquad \frac{2}{3}a,\ \frac{1}{3}a,\ (\frac{2}{3} \pm u)c$$

Considérons le plan (B O C) si nous projettons parallèlement à l'axe $O\vec{A}$ les droites passant par les points d'abscisses α, β, γ, δ, ε, λ



ⓐ



ⓑ

Projection sur le plan (001)

o nœud à $\frac{2c}{3}$

• nœud à $\frac{c}{3}$

Figure 1

nous obtenons la figure 2.

Ainsi l'atome occupant la position d'ordonnée +uc possède trois voisins immédiats situés à l'ordonnée ($\frac{1}{3}$ - u)c qui forment la base d'une pyramide triangulaire (la longueur de ces liaisons est de 3,07 Å ; elles forment des angles de 95° environ) alors que les trois autres atomes les plus proches sont à 3,53 Å et les liaisons correspondantes forment des angles de 80° (1).

Ces atomes tricoordonnés s'organisent en feuillets parallèles formés de deux couches superposées qui sont perpendiculaires à l'axe ternaire $\vec{OC}$. La figure 2 montre que ces plans successifs sont séparés alternativement par des distances (2u - $\frac{1}{3}$)c et ($\frac{2}{3}$ - 2u)c ; ce sont les plans de clivage principaux.

Cette structure n'est pas sans analogie avec celle du graphite mais l'angle des liaisons étant de 120° dans le graphite, les feuillets y sont formés d'un seul lit plan hexagonal et non de deux lits (1).

B - Alliage BiSb -

Dans l'alliage formé à partir de ces deux éléments nous retrouvons une structure semblable avec une évolution de la maille cristalline. Le diagramme de phase montre une série continue de solutions solides, l'antimoine se substituant au bismuth dans tout le domaine de concentrations (3). La variation des paramètres (a, c, longueur des liaisons interatomiques) peut permettre de suivre l'influence de l'antimoine introduit dans le réseau du bismuth.

1°) Paramètres cristallins :

Il est possible de considérer soit la maille rhomboédrique soit la maille hexagonale. C'est cette dernière qui est le plus souvent envisagée ; cependant Ehret et Abramson (4) donnent la valeur du paramètre de la maille rhomboédrique pour des teneurs comprises entre zéro et cent pour cent d'antimoine. La longueur de l'arête du rhomboèdre d suit la loi de Végard. La droite obtenue passe également par les valeurs trouvées par Bowen et Moris Jones (5) (Fig. 3).

Jain (6) a repris ces mesures et conclut à un écart à la loi de Végard sur les alliages, même pour de faibles taux d'antimoine. Ses mesures sont faites sur le paramètre c de la maille hexagonale (Fig. 4). Ses résultats ne paraissent s'expliquer que par une non homogénéité des échantillons qu'il a utilisés.

En effet les mesures récentes de Cucka et Barrett (2) ne confirment pas ces anomalies. Elles concernent des alliages ayant un taux d'antimoine compris entre 0 et 30 %. Les résultats sont les suivants (Fig. 4).

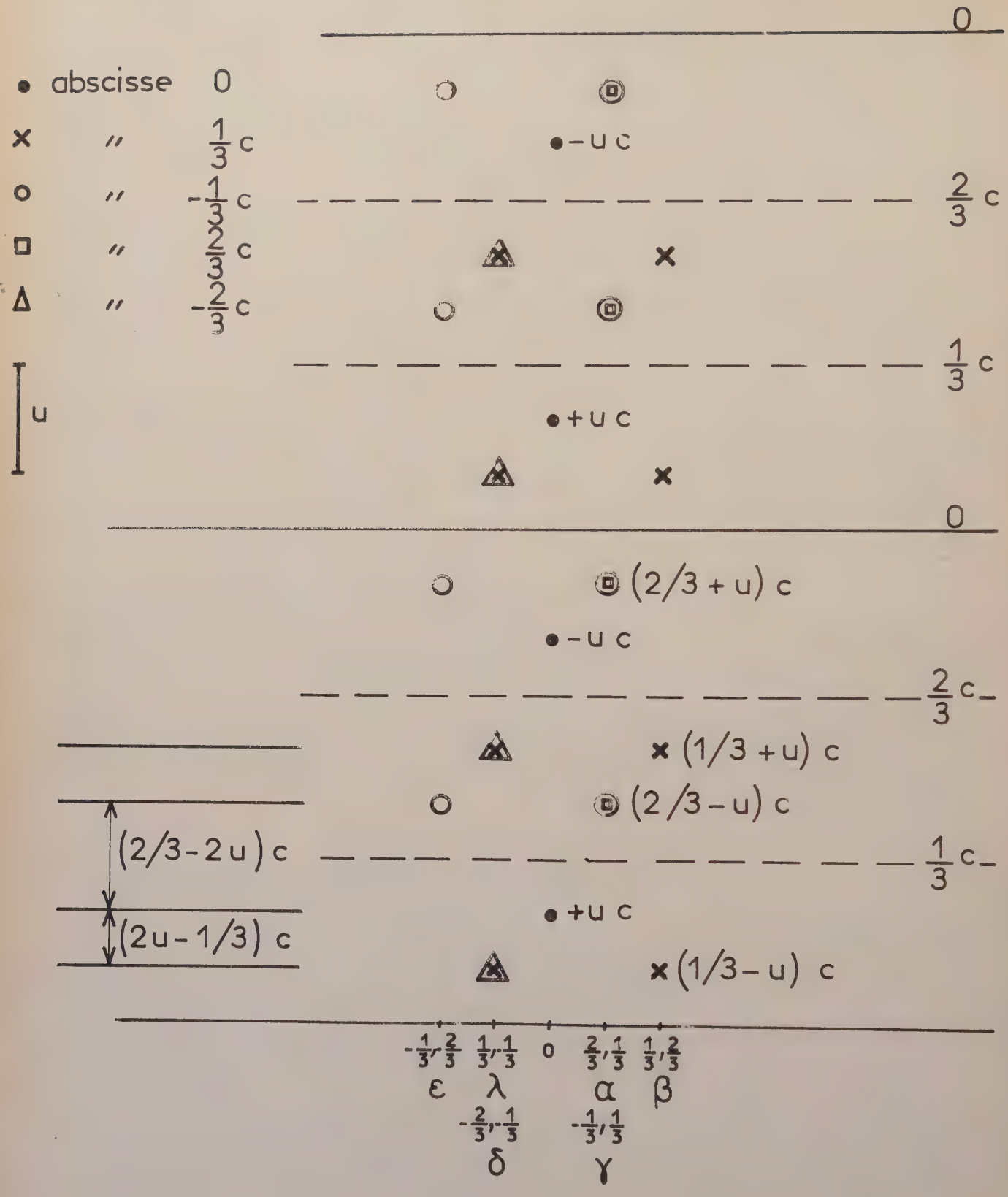

0
• abscisse 0
× " 1/3 c
o " -1/3 c
□ " 2/3 c
Δ " -2/3 c
u
-u c
2/3 c
1/3 c
+u c
0
(2/3 + u) c
-u c
2/3 c
(1/3 + u) c
(2/3 - u) c
(2/3 - 2u) c
1/3 c
+u c
(2u - 1/3) c
(1/3 - u) c
-1/3, 2/3
1/3, -1/3
0
2/3, 1/3
1/3, 2/3
ε
λ
α
β
-2/3, -1/3
-1/3, 1/3
δ
γ

Figure 2

- La variation de a est linéaire et au-delà de 30 % la droite extrapolée passe par le point correspondant à l'antimoine pur.
- Celle de c est aussi linéaire mais l'extrapolation donne pour 100 % d'antimoine une valeur plus grande que celle du réseau de l'antimoine pur.

La différence est de l'ordre de 0,06 Å alors que l'erreur expérimentale est évaluée à 0,005 Å. Ce désaccord augmente quand la température diminue : à 78°K il est de 0,10 Å et à 4,2°K de 0,20 Å.

Il semble donc que la nature de l'échantillon, et par conséquent la méthode de préparation de l'alliage, joue un rôle important, et Dugué (8), en reprenant l'étude de ce matériau, s'est efforcé de contrôler très soigneusement l'homogénéité de ses monocristaux. Dans ce cas et pour une série d'alliages contenant de 0 à 15 % d'antimoine, il trouve que la variation de c est linéaire et confirme les résultats de Cucka et Barrett (Fig. 4).

2°) Angle et longueur des liaisons

L'introduction d'antimoine dans le réseau cristallin du bismuth modifie également l'angle des liaisons formées par les trois atomes plus proches voisins et la longueur des liaisons entre ces atomes.

Dans le tableau suivant, établi par Cucka et Barrett, nous voyons que ces deux grandeurs diminuent quand le pourcentage d'antimoine augmente.

% atomique de Sb / 298°K	0	3,1	5,6	8,4	15,7	25,9
angle des liaisons en degré	95,484	95,482	95,392	95,420	95,394	95,386
longueur des liaisons en Å	3,071	3,067	3,064	3,060	3,049	3,031
u	0,23392	0,23388	0,23404	0,23396	0,23399	0,23394

3°) Conclusion

La présence d'antimoine dans le réseau cristallin du bismuth modifie, même pour de faibles concentrations, la valeur des paramètres. Les alliages les plus étudiés sont ceux contenant au maximum 30 % d'antimoine ;

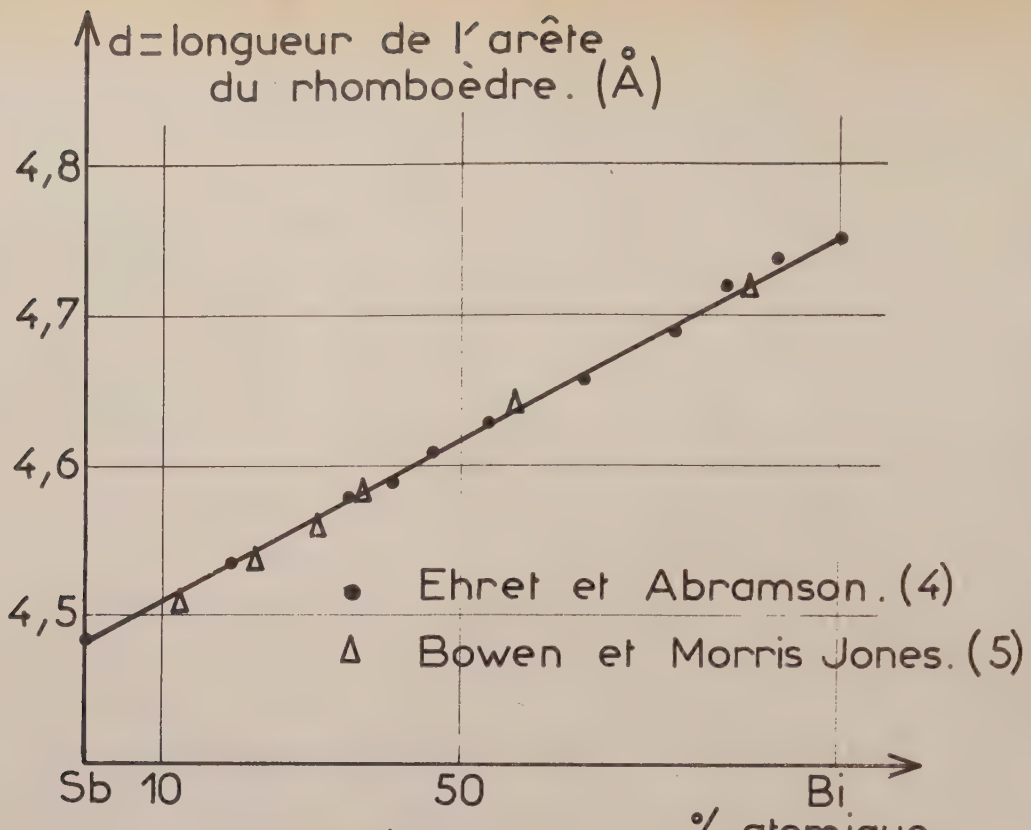


Figure 3

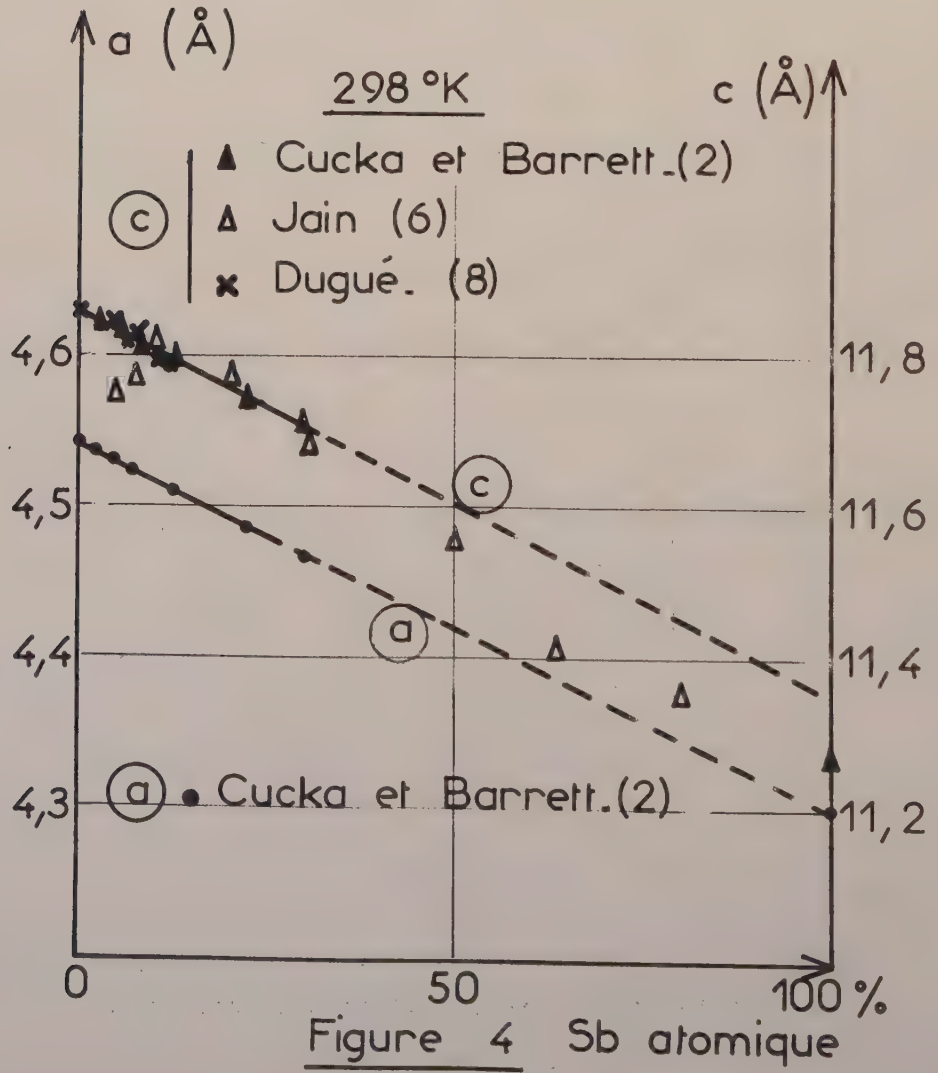
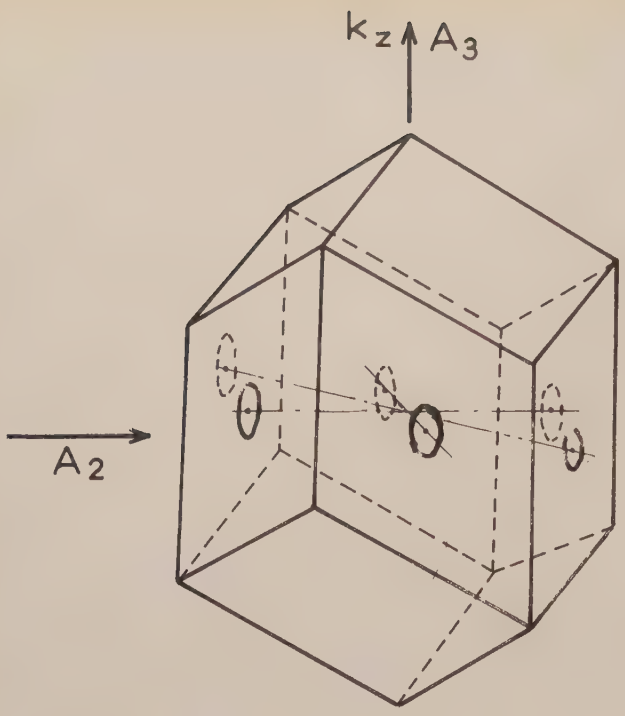
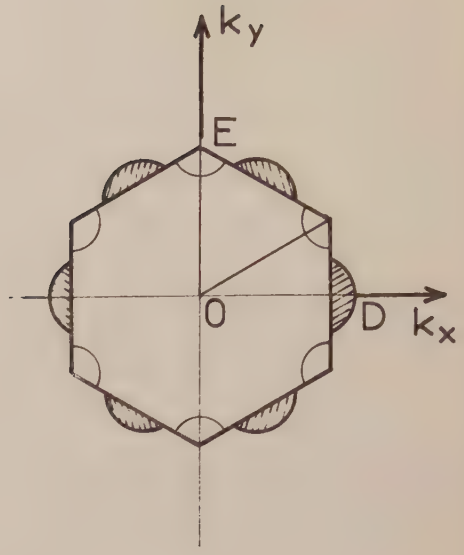


Figure 4

ils paraissent suivre assez bien la loi de Végard dans ce domaine, du moins quand une préparation soigneuse a permis d'obtenir une bonne homogénéité des échantillons.



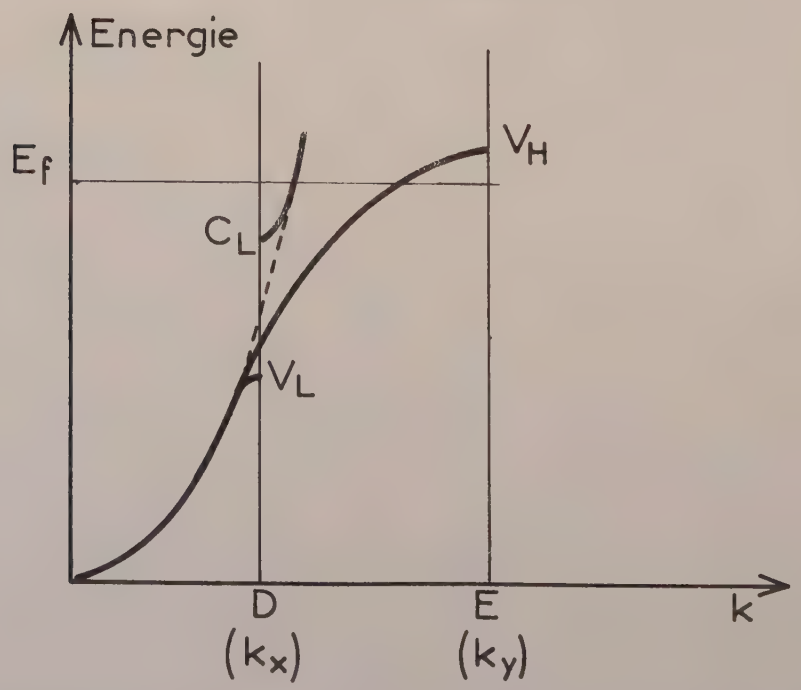


ⓐ Zone de Brillouin de Bi pur.

ⓑ Section perpendiculaire à l'axe A_3 $k_z = 0$

Les ellipses et les parties hachurées montrent les états occupés (à 0°K) dans la seconde zone.

Figure 5



ⓒ Diagramme montrant le recouvrement des bandes.

Ib - STRUCTURE ELECTRONIQUE -

La structure de bandes du bismuth a été très étudiée au moyen de nombreuses méthodes telles que l'effet de Haas-van-Alphen, la résonance cyclotronique et la mesure des propriétés magnétiques et galvanomagnétiques.

Dans les chapitres suivants nous exposerons les résultats expérimentaux qui ont suggéré le modèle électronique simple que nous allons décrire maintenant.

A - Description du modèle du bismuth pur -

Le modèle le plus utilisé est celui de Jones (7) élaboré par Schoenberg (16) puis Blount et Cohen (17). La zone de Brillouin du bismuth a la forme indiquée sur la figure (5).

La surface de Fermi comprend :

- pour les électrons: six demi-ellipsoïdes ayant chacun un axe binaire cristallin comme axe principal.
- pour les trous: deux ellipsoïdes de révolution autour de l'axe ternaire.

Le diagramme (c) de la figure (5) représente la variation de l'énergie en fonction du vecteur $\vec{k}$ suivant les deux directions x et y, afin de montrer comment les bandes se recouvrent.

Chaque bande est caractérisée par des porteurs de nature différente :

- une bande de conduction désignée par C_L contenant des électrons.
- une bande de valence composée de deux parties :

1) V_L contenant des trous ayant une masse effective faible dits "trous légers".

2) V_H contenant des trous ayant une masse effective plus importante appelés "trous lourds".

Dans le bismuth pur il y a recouvrement de la bande V_H et de la bande C_L. Par effet de Haas-van-Alphen le domaine énergétique de recouvrement est évalué à 18 meV (19). La bande V_L correspond à une énergie beaucoup plus basse. Il y a donc un très petit nombre d'électrons et un nombre égal de "trous lourds" dans le bismuth pur.

B - Description du modèle pour l'alliage BiSb -

Jain (16), Brown et Heumann (10) puis Dugué (8) et récemment Brandt et coll. (25) ont obtenu ce modèle à partir des mesures de la résis-

tivité électrique.

L'addition d'antimoine se traduit par un déplacement des bandes les unes par rapport aux autres. Tout d'abord le recouvrement diminue jusqu'à s'annuler puis il apparaît une bande interdite de largeur Eg.

Suivant le taux d'antimoine x le modèle de $Bi_{1-x}\ Sb_x$ sera le suivant : (Fig. 5d)

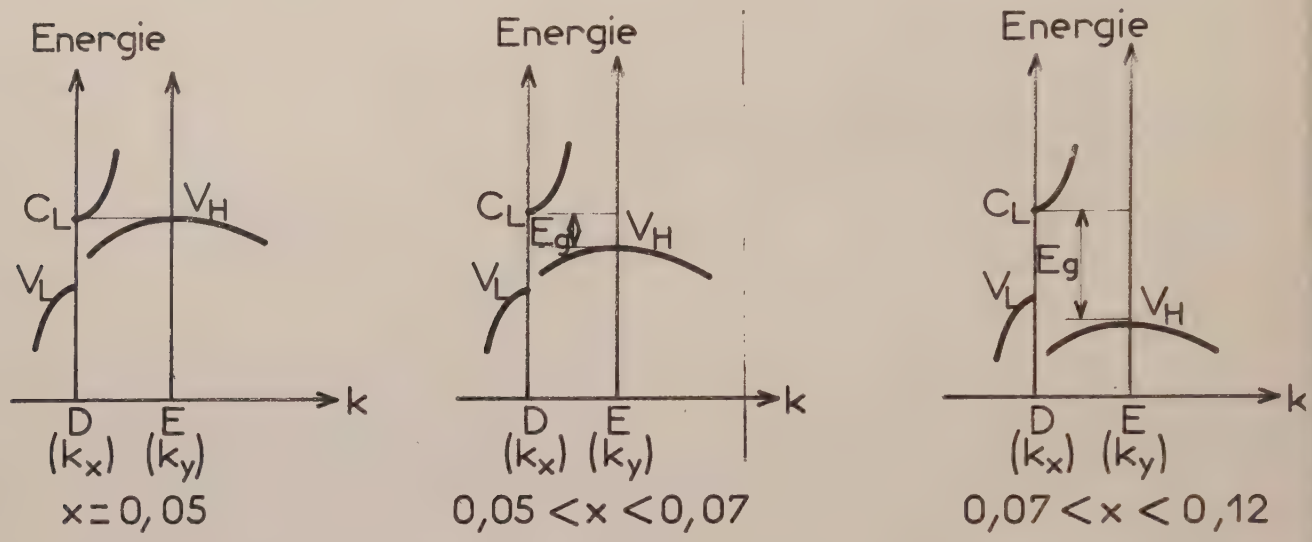


Figure 5.d

1) x = 0,05

Le recouvrement entre les bandes C_L et V_H est nul (Eg = 0)

2) 0,05 < x < 0,07

Si la concentration en antimoine augmente, une bande d'énergie interdite apparait, sa largeur $C_L - V_H$ = Eg va croître jusque vers x = 0,07. La hauteur $V_L - C_L$ reste constante et indépendante de la concentration en antimoine.

3) 0,07 < x < 0,12

Lorsque x = 0,07 la bande V_H et la bande V_L sont à la même hauteur $Eg = C_L - V_H = C_L - V_L$. Au-delà et jusqu'à une concentration de 12 % l'effet de la bande V_H est prépondérant sur celui de la bande V_L, à cause de la grande masse effective des trous, qui implique une bande à forte densité de niveaux, donc un plus grand nombre de porteurs susceptibles d'être excités.

C'est pour x = 0,12 que la largeur de bande interdite est maximale.

4) Au-delà de cette concentration la bande V_H est trop basse pour que son influence prédomine et la largeur Eg diminue jusqu'à Eg = $C_V - C_L$ = constante. Cette nouvelle largeur de bande interdite devrait conduire à une énergie d'activation (Eg/2) constante aux plus hautes concentrations en antimoine.

En fait les mesures de Eg à partir de la résistivité électrique montrent que l'énergie d'activation présente bien un palier pour x > 0,12, mais ce palier cesse pour x = 0,30. Au-delà les alliages reprennent un comportement métallique mais aucun modèle n'a été proposé pour en rendre compte.

Récemment une équipe de chercheurs russes (26) a confirmé à partir de mesures magnétiques (effet de Haas-van-Alphen) que le recouvrement des bandes de valence et de conduction cesse dès que les alliages contiennent un taux d'antimoine supérieur à 5 %.

Ic - ETUDES ANTERIEURES DES PROPRIETES ELECTRIQUES, GALVANOMAGNETIQUES ET MAGNETIQUES -

A - Notation -

Avant d'exposer les différents résultats concernant ces propriétés nous allons définir les coefficients qui sont mesurés.

Si on applique aux différents tenseurs les symétries du groupe spatial R $\bar{3}$ m il vient (24) :

1°) Résistivité

Le tenseur de résistivité est symétrique et de rang 2 il se réduit à deux composantes :

$$\rho_{22} = \rho_{11} = \rho_1 \quad \text{dans le plan de clivage}$$

$$\rho_{33} = \rho_3 \quad \text{suivant l'axe ternaire}$$

$$\begin{matrix} \rho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{33} \end{matrix}$$

2°) Coefficient de Hall

Le tenseur est également de rang 2 il se réduit à deux composantes :

$$R_{ik}(\ell) \begin{cases} R_{12}(3) = -R_{21}(3) = R_3 \\ R_{23}(1) = -R_{32}(1) = R_{31}(2) = -R_{13}(2) = R_1 \end{cases}$$

i = direction du champ électrique de Hall ($\vec{E}_H$)
k = direction du courant ($\vec{I}$)
ℓ = direction du champ magnétique ($\vec{B}$)
3 : direction de l'axe ternaire
1, 2 : directions de deux axes binaires mutuellement perpendiculaires

3°) Magnétorésistance

Le tenseur est de rang 4 mais se réduit à cinq coefficients :
- magnétorésistances transverses : B ⊥ I

ρ_{kl}
k = direction du courant ($\vec{I}$)
ℓ = direction du champ ($\vec{B}$)

$$\begin{cases} \rho_{12} = \rho_{21} \\ \rho_{13} = \rho_{23} \\ \rho_{31} = \rho_{32} \end{cases}$$

- magnétorésistances longitudinales: B// I

$$\rho_{11} = \rho_{22}$$

$$\rho_{33}$$

En général les études ne portent pas sur l'ensemble des coefficients de magnétorésistance : seuls ceux qui sont mesurés en même temps que l'effet Hall sont mentionnés, c'est-à-dire ρ_{13} mesuré avec R_3
ρ_{21} mesuré avec R_1

B - Résistivité -

Le bismuth et l'antimoine purs sont des semi métaux mais leurs alliages $Bi_{1-x}\ Sb_x$ pour $0,05 < x < 0,30$ sont des semi conducteurs de bande interdite étroite comme nous venons de voir.

L'étude de la résistivité peut montrer la variation de la largeur de bande interdite Eg en fonction de la teneur en antimoine. Les mesures faites sur les monocristaux sont surtout relatives à la résistivité dans le plan basal où elle est isotrope $\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_1$

1°) Jain (6) a mesuré ρ_1 pour plusieurs alliages de concentrations différentes ($0 < x < 0,4$) entre 4,2°K et 300°K.

- Les courbes $\text{Log} \left(\frac{\rho_1}{\rho_{300°K}} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ passent toutes par un minimum vers 150°K et présentent une partie rectiligne entre 30°K et 100 °K pour les alliages $x > 0,05$ (Fig. 6).

Pour des concentrations inférieures et pour le bismuth pur la résistivité décroit de façon monotonne avec la température. Entre 25°K et 4°K la résistivité des alliages devient pratiquement indépendante de la température à l'exception toutefois de celui contenant 12,5 % d'antimoine dont la résistivité continue à croître.

- A 300°K la résistivité ρ_1 des alliages est de l'ordre de $1,5.10^{-4}$ Ω cm.

Pour une température donnée (30°K par exemple) $\rho_1 = f(x)$ passe par un maximum pour x compris entre 0,11 et 0,12.

Pour les très basses températures (4°K), la résistivité maximum est de l'ordre de 25×10^{-4} Ω cm.

2°) Dugué (8), Brown et Heumann (10) et récemment Brandt et coll. (25) ont retrouvé le même type de variation de ρ_1 en fonction de $\frac{1}{T}$. Comme Jain, ils décrivent la variation de la résistivité avec la température entre 30°K et 100°K par l'expression suivante :

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{Eg}{2\,k\,T} \right) \qquad Eg = \text{largeur de bande interdite} \quad (1)$$

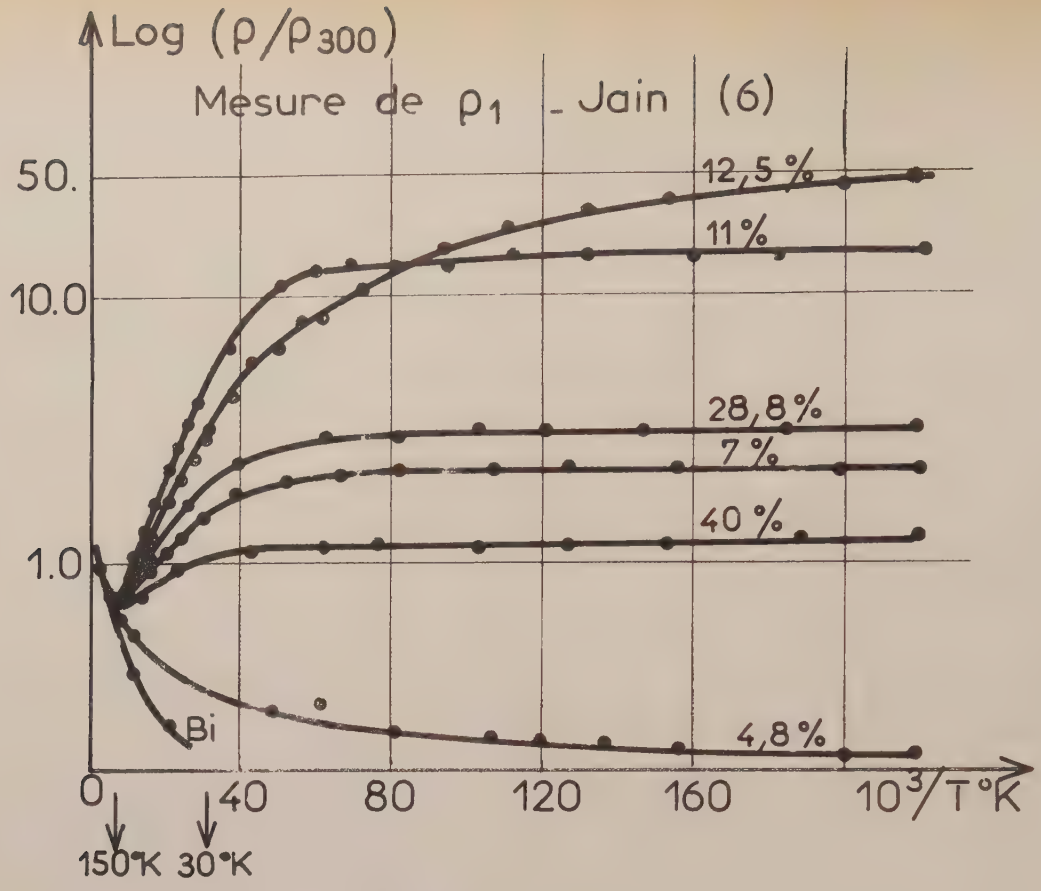


Figure 6

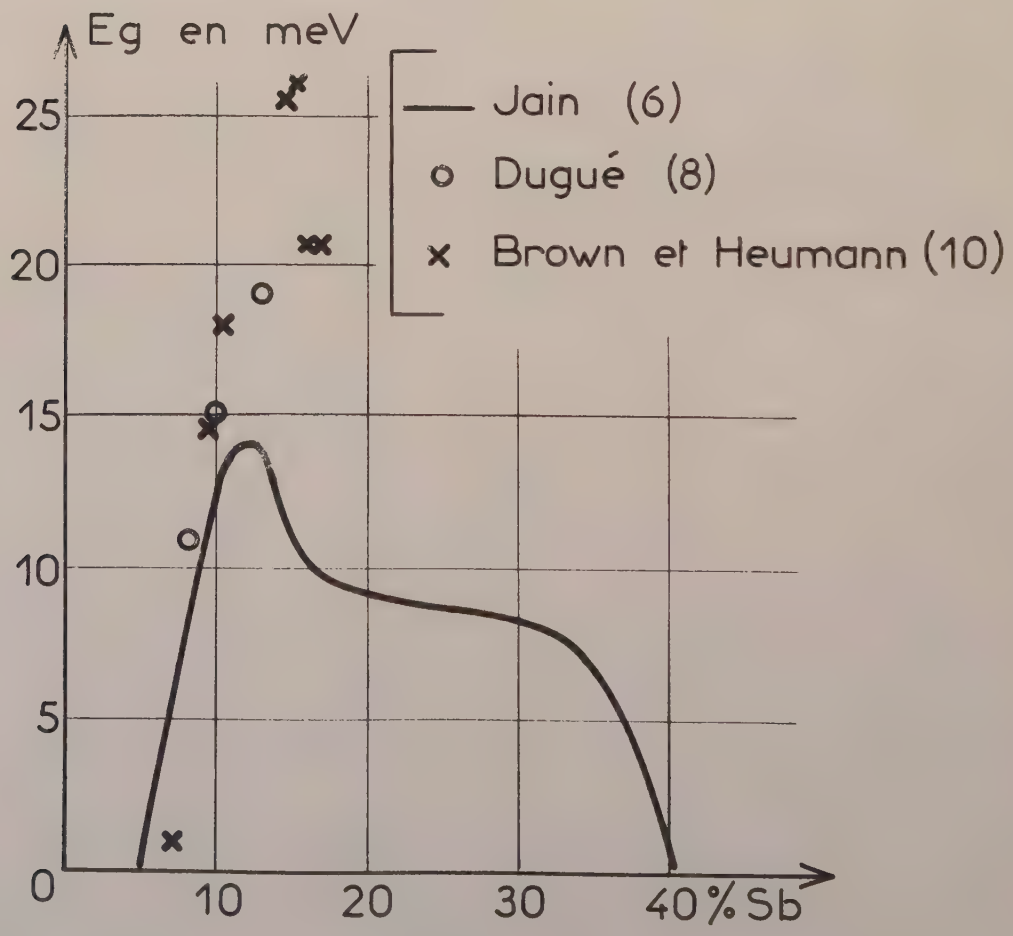


Figure 7

Le diagramme Log $\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de déterminer la valeur de Eg. La figure 7 permet de comparer les résultats obtenus par les différents auteurs à partir de la formule (1).

Jain donne $Eg_{max} = 14$ meV pour $x = 0{,}12$

Brown et Heumann indiquent $Eg_{max} = 27$ meV pour $x = 0{,}15$, mais ils n'ont pas étudié d'alliages contenant plus de 15 % d'antimoine.

Dugué mesure trois valeurs de Eg mais, n'ayant pas préparé d'autres alliages, il ne peut pas donner la valeur maximale de Eg. Ses résultats semblent cependant plus proches de ceux de Brown et Heumann que ceux de Jain.

Brandt et ses collaborateurs donnent pour $Bi_{0,91}\ Sb_{0,09}$ Eg de l'ordre de 17 meV.

3°) Conclusion

Le modèle simple qui explique la variation de la résistivité avec la température entre 30°K et 100°K n'est pas satisfaisant aux très basses températures où le comportement de la résistivité est tout différent. Dans ce domaine Jain remarque seulement qu'à température constante, le maximum de résistivité correspond à la même concentration en antimoine que celle pour laquelle il trouve Eg maximale.

La constance de la résistivité à basse température semble montrer un déficit ou un excès d'électrons ; mais on ne voit pas pourquoi dans ces conditions le maximum de résistivité et celui de Eg seraient liés.

La croissance de ρ à haute température est sans doute due à un comportement métallique et constitue donc un effet banal.

C - Effet Hall et magnétorésistance -

Les deux coefficients de Hall R_1 et R_3 du bismuth pur sont négatifs et indépendants du champ magnétique entre 0 et 2000 gauss (9).

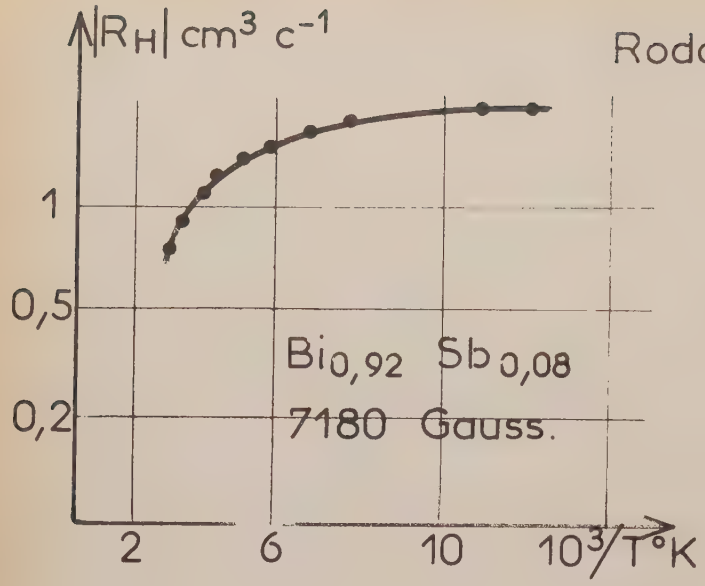
à 80°K $\quad \left| \begin{array}{l} R_1 = -\ 8{,}3\ 10^{-6} \times m^3 . c^{-1} \\ R_3 = -\ 0{,}27\ 10^{-6} \times m^3 . c^{-1} \end{array} \right.$

Pour l'alliage Bi Sb la tension de Hall n'est pas dans tous les cas proportionnelle à l'induction magnétique, on distinguera deux domaines d'étude :

- cas des champs magnétiques faibles
  $0 < B < 200$ gauss
- cas des champs magnétiques forts.

1°) Champs forts

Peu d'études ont été effectuées dans des champs magnétiques élevés. Jain (6) signale seulement que les constantes de Hall R_1 et R_3 et la



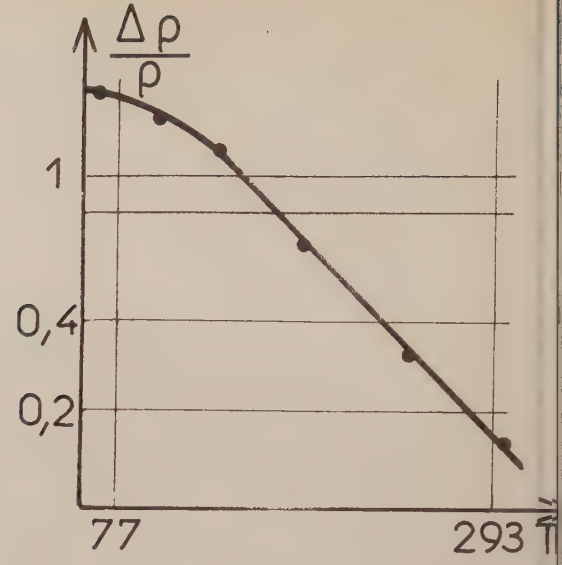
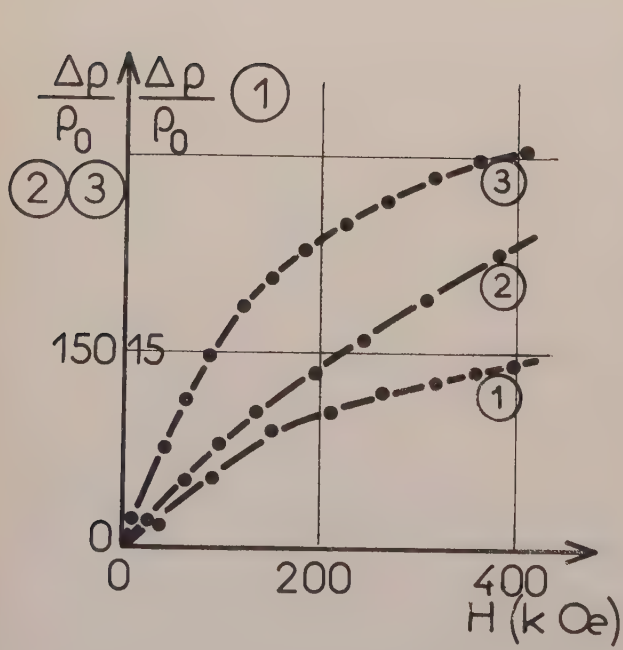
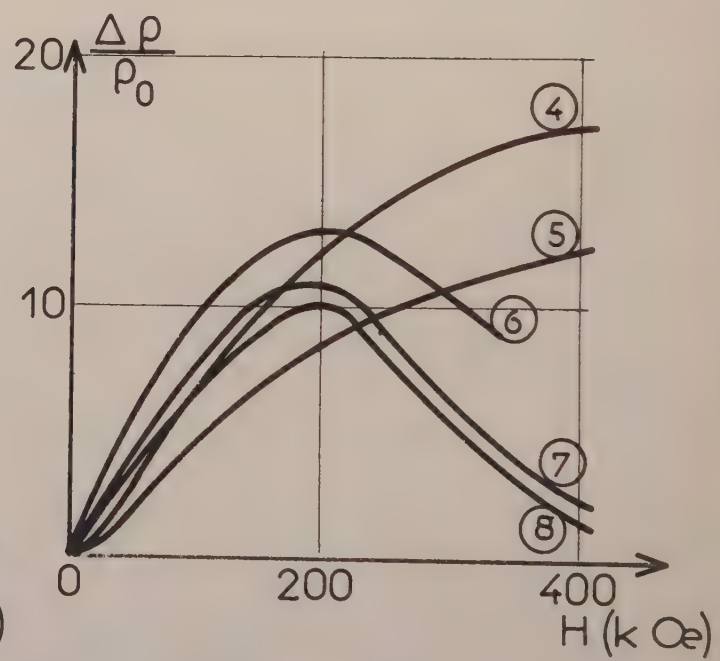


Figure 8





① 12 % H // A_3
② 5 % H ⊥ A_3
③ 5 % H // A_3
④⑤ 9 % H ⊥ A_3
⑥⑦⑧ 9 % H // A_3

Figure 9 (25)

magnétorésistance $\rho_{13} = \rho_{23}$ varient respectivement comme B et B^2 au-dessus de 1300 gauss. Rodot (14) a étudié un alliage polycristallin $Bi_{0,92}Sb_{0,08}$ à 7180 gauss (Fig. 8) : R_H est négatif et sa valeur absolue diminue quand la température augmente ; il en est de même pour la magnétorésistance (dont la valeur est positive). Dans une étude récente (25) un groupe de chercheurs russes étudie, pour trois alliages contenant respectivement 5, 9, 12 % d'antimoine, la magnétorésistance dans des champs forts allant jusqu'à 420 kG à 4,2°K. Deux orientations du champ sont envisagées : H parallèle ou perpendiculaire à l'axe ternaire. Dans le cas de $Bi_{0,95}Sb_{0,05}$ et $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ la magnétorésistance augmente d'une façon monotonne en fonction du champ, pour les deux orientations du champ ; dans le cas de l'alliage $Bi_{0,91}Sb_{0,09}$ elle présente un maximum vers 200 kG si le champ magnétique est parallèle à l'axe A_3 (Fig. 9).

Dans des champs magnétiques aussi intenses que ceux-là, les niveaux d'énergie de spin et les niveaux d'énergie orbitale de "Landau" sont très fortement séparés les uns des autres. C'est en tenant compte de ce fait que les auteurs précédents expliquent les résultats qu'ils ont obtenus. Ils montrent en particulier que "l'éclatement" des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction peut aboutir à faire disparaître la bande interdite.

2°) Champ faible

Dans ce cas la tension de Hall n'est proportionnelle au champ magnétique que pour des valeurs très faibles de ce champ et une étude faite sur des échantillons polycristallins par Tanuma (13) montre qu'à 250 gauss et à 80°K le coefficient de Hall R_H est négatif pour des alliages ayant un taux d'antimoine inférieur à 73 % et positif au-delà (Fig. 10). La magnétorésistance varie en fonction de x comme le montre la figure 10.

D'autres études sont relatives à des monocristaux :

a) Rönnlund, Ericsson et Beckman (15) déterminent entièrement les coefficients de résistivité, effet Hall, magnétorésistance à 4,2°K dans des champs faibles (valeurs non précisées) pour deux alliages $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ et $Bi_{0,95}Sb_{0,05}$. La variation de l'effet Hall et de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique n'est simple que si celui-ci dépasse une certaine valeur (B > 100 gauss pour $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ et B > 50 gauss pour $Bi_{0,95}Sb_{0,05}$). A partir de ces mesures expérimentales ils tirent les valeurs du nombre de porteurs et de leur mobilité à 4,2°K, sur la base du modèle de Cohen du bismuth.

N et P = nombre d'électrons ou de trous par unité de volume

μ_i = mobilité des électrons

ν_i = mobilité des trous

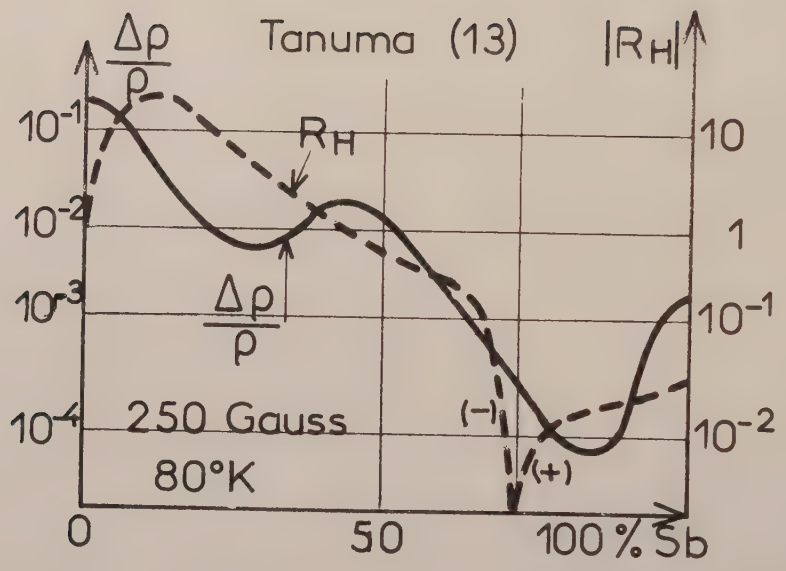

Δρ/ρ
Tanuma (13)
|RH|
10-1
10-2
10-3
10-4
RH
Δρ/ρ
250 Gauss
80°K
(−)
(+)
10
1
10-1
10-2
0
50
100 % Sb

Figure 10

i = direction des axes principaux des ellipsoïdes.

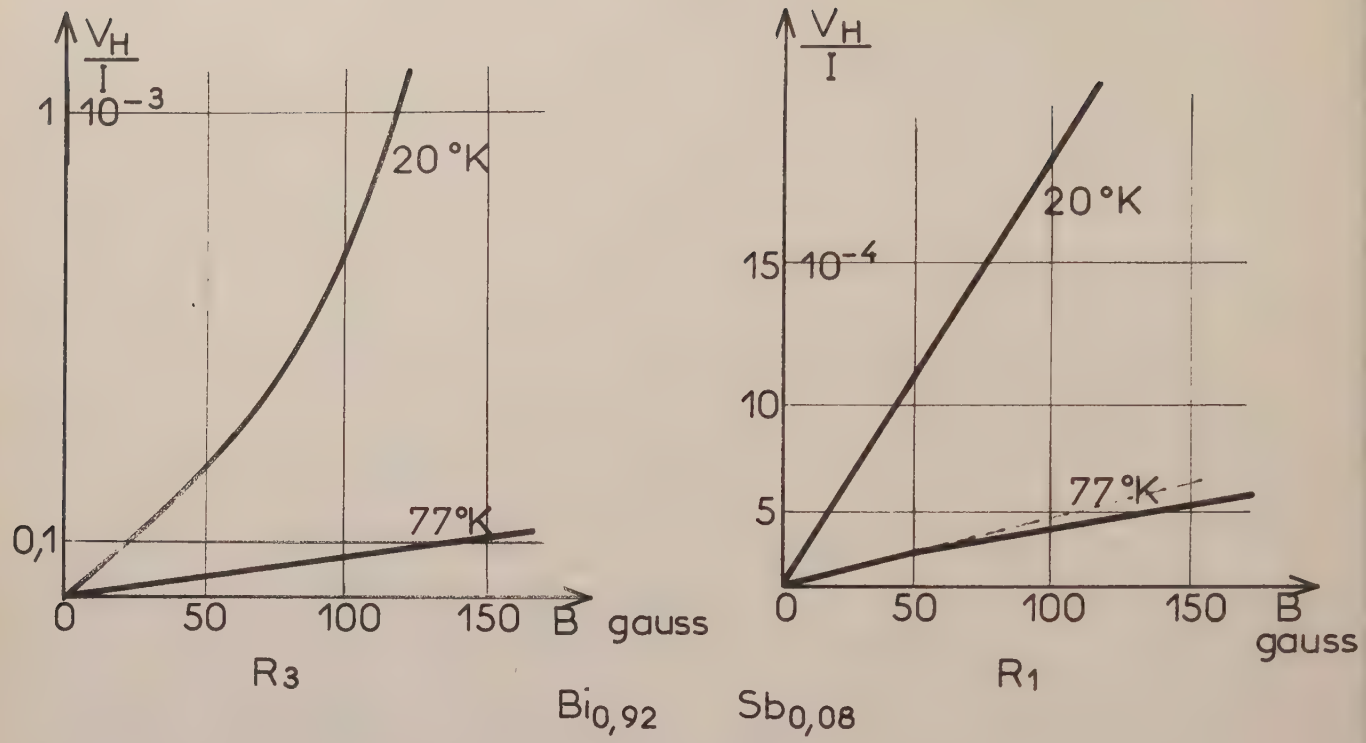
en unités M K S à 4,2°K(champ faible)	$Bi_{0,95}Sb_{0,05}$	$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$
$N = P \times 10^{-23}$	0,42	0,14
μ_1	281	430
μ_2	9	0,9
μ_3	120	49
$\nu_1 = \nu_2$	13,5	35
ν_3	52	11,5

Nous verrons dans le prochain chapitre que ces mesures permettent également de calculer les masses effectives des porteurs de charges de l'alliage, que l'on peut alors comparer à celles du bismuth pur.

b) Récemment Yazaki et Yuzo Abe (28) ont fait une étude semblable à 77°K et dans des champs faibles (100 < B < 1000 gauss). Nous pouvons rassembler leurs résultats pour trois alliages contenant 3, 10, 15 % d'antimoine.

M K S A 77°K	$Bi_{0,97}Sb_{0,03}$	$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$	$Bi_{0,85}Sb_{0,15}$
$N \times 10^{-23}$	1,61	0,9	1,09
μ_1	239	224	173
μ_2	3,11	3,40	1,01
μ_3	140	139	92,5
ν_1	2,94	9,38	9,03
ν_2	8,35	129	139
ν_3	177	0,9	1,09

c) Dugué (8) n'a étudié la variation de l'effet Hall en fonction du champ magnétique que pour un seul alliage ($Bi_{0,92}Sb_{0,08}$ entre 0 et 150 gauss) et montre en détail comment varie la tension de Hall pour de faibles valeurs de l'induction magnétique (Fig.11).



$Bi_{0,92}$ $Sb_{0,08}$

Dugué (8)

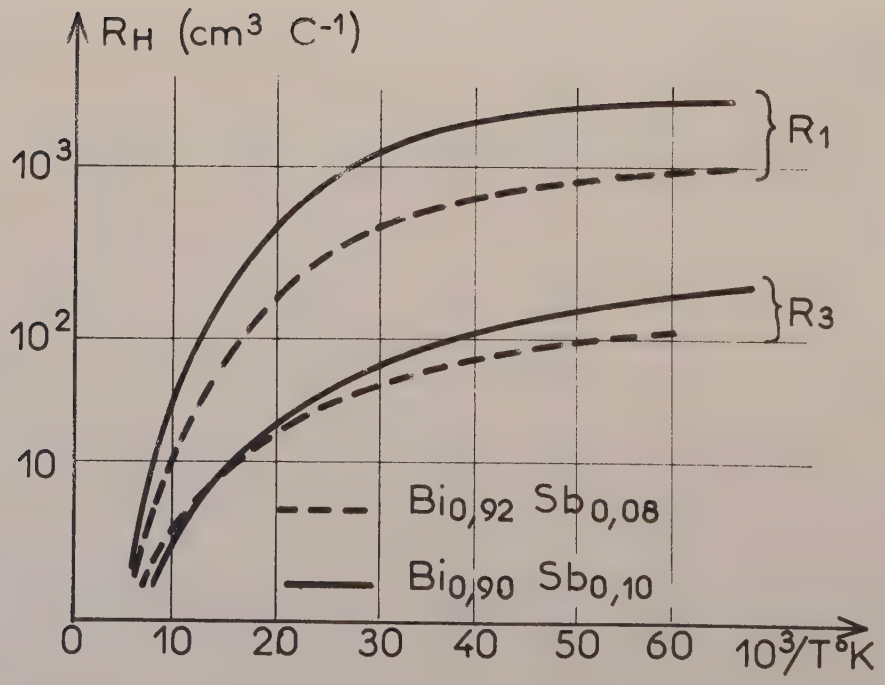


Figure 11

Les deux coefficients de Hall R_1 et R_3 sont négatifs pour les températures comprises entre 20 et 300°K.

Cas de R_3

A 20°K le rapport $\frac{V_H}{I}$ (V_H : tension de Hall, et I : intensité du courant) varie linéairement avec le champ magnétique jusqu'à 40 gauss seulement : pour B < 40 gauss, $R_3 = -82.10^{-6}\ m^3.c^{-1}$.

A 77°K cette variation est linéaire pour 0 < B < 150 gauss.

Cas de R_1

A 20°K le rapport $\frac{V_H}{I}$ varie linéairement si B < 100 gauss : on a alors $R_1 = -750.10^{-6}\ m^3.c^{-1}$. A 77°K il semble que la variation ne soit linéaire que pour B < 20 gauss. Le domaine de linéarité est très réduit, il est difficile de le définir avec précision.

Compte-tenu des résultats précédents, les variations thermiques des coefficients de Hall entre 14°K et 300°K n'ont été étudiées que dans des champs très faibles (inférieurs à 30 gauss).
Deux exemples cette fois-ci illustrent ces variations :

$Bi_{0,92}\ Sb_{0,08}$ et $Bi_{0,90}\ Sb_{0,10}$: R_3 et R_1 diminuent rapidement lorsque la température augmente (Fig. 11).

Les coefficients de magnétorésistance (qui sont mesurés en même temps que l'effet Hall) ne sont pas des fonctions simples du champ magnétique. Pour $Bi_{0,92}\ Sb_{0,08}$ (qui est le seul alliage étudié à champ magnétique variable) les magnétorésistances sont très importantes à 20°K et 77°K:

entre 0-150 gauss, ρ_{13} passe de 0 à 10 % à 77°K ; de 0 à 80 % à 20°K
entre 0-150 gauss, ρ_{11} passe de 0 à 25 % à 77°K ; de 0 à 65 % à 20°K

Dugué montre pour cette solution solide que :

α) la magnétorésistance entre 0 et 150 gauss n'est proportionnelle à B^2 que dans le cas où B est parallèle à A_3 c'est-à-dire dans le cas de

$$\rho_{13} = \rho_{23} \quad \text{et} \quad \rho_{33}$$

β) Par contre $\rho_{12} = \rho_{21}$ suit une variation linéaire dans ce même intervalle de champ. Les autres coefficients n'ont pas de variations simples, en fonction du champ. Tous les coefficients de magnétorésistance diminuent rapidement avec la température.

L'ensemble du travail de Dugué est purement expérimental et ne permet guère d'édifier un modèle de bande pour l'alliage ; nous retiendrons trois points :

- Le coefficient de Hall semble indépendant du champ quand celui-ci est très faible (moins de 100 gauss).

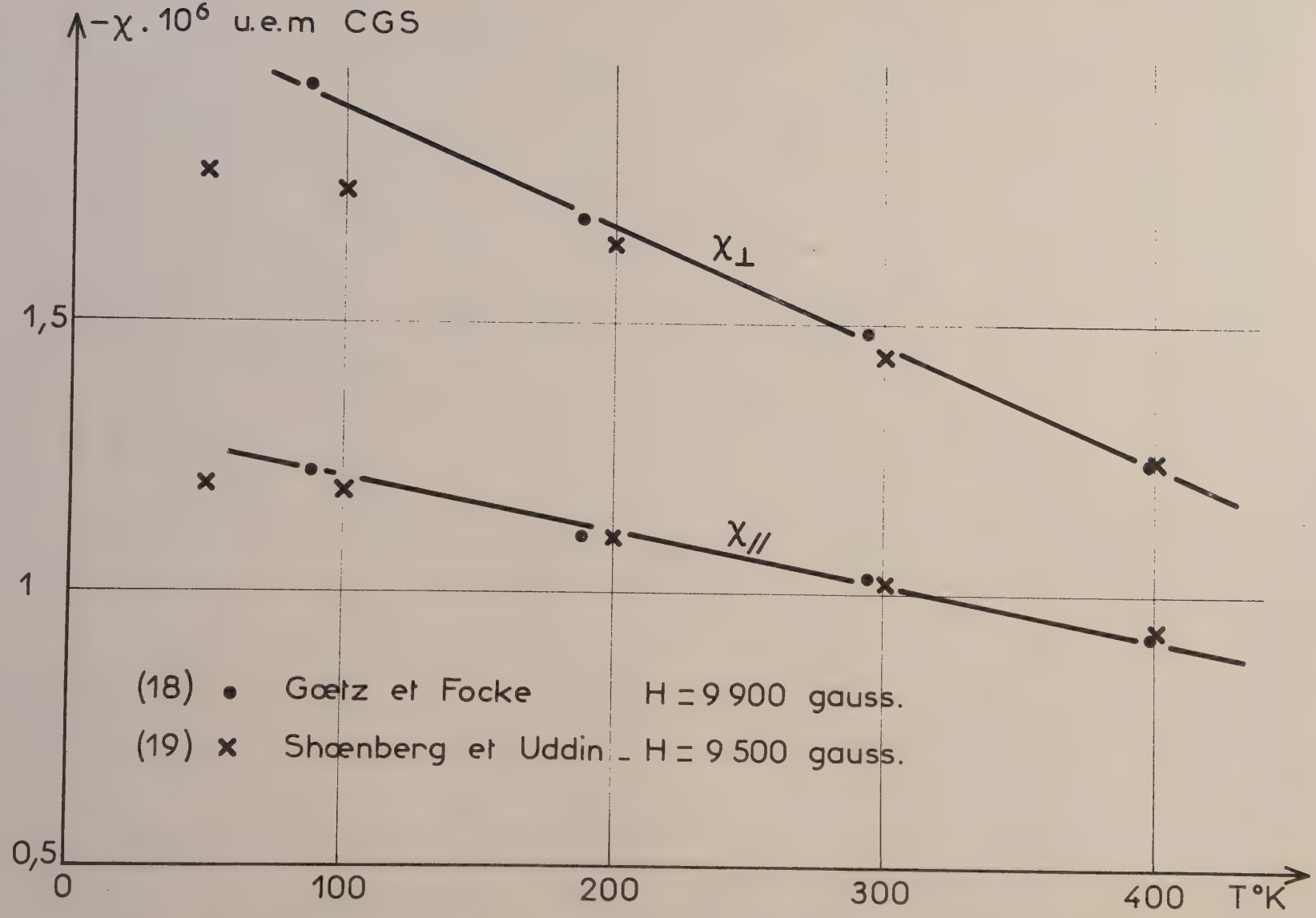

$-\chi . 10^6$ u.e.m CGS
1,5
1
0,5
0
100
200
300
400
T°K
$\chi_\perp$
$\chi_{//}$
(18) • Gœtz et Focke H = 9 900 gauss.
(19) × Shœnberg et Uddin H = 9 500 gauss.

Figure 12

Ce phénomène a été observé par Malgrange (12) dans le bismuth dopé à l'étain mais n'a pas été interprété théoriquement.

- Les mesures de magnétorésistance montrent une forte anisotropie de cette propriété même pour des champs inférieurs à 50 gauss.

3°) En résumé

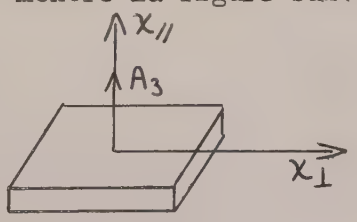
Très peu de résultats ont été obtenus avec des champs magnétiques élevés dans le domaine des propriétés galvanomagnétiques ; seules les mesures faites en champ magnétique faible par Rönnlund et ses collaborateurs (à 4,2°K) et Yazaki (77°K) sont assez détaillées pour permettre de remonter aux paramètres électroniques tels que le tenseur des masses effectives et le tenseur des mobilités des porteurs.

D - Propriétés magnétiques -

Les propriétés magnétiques de l'alliage Bi Sb ont été peu étudiées. La détermination des susceptibilités magnétiques a été faite pour le bismuth et l'antimoine purs, surtout à des températures permettant d'observer l'effet de Haas-van-Alphen.

1°) Susceptibilités magnétiques du bismuth et de l'antimoine purs.

En 1933 Goetz et Focke (18) mesurent à l'aide d'une balance magnétique construite suivant la méthode de Gouy les deux susceptibilités du bismuth définies comme le montre la figure suivante.



Ils trouvent à 21°C et dans un champ de 2500 gauss :

$$\chi_\perp = -(1{,}482 \pm 0{,}014)\ 10^{-6}\ \text{u e m C G S}$$

$$\chi_{//} = -(1{,}035 \pm 0{,}010)\ 10^{-6}\ \text{u e m C G S}$$

La susceptibilité magnétique ne dépend pas de la grandeur du champ magnétique (2500 à 22 500 gauss) elle est isotrope dans le plan perpendiculaire à l'axe A_3. Les susceptibilités sont des fonctions linéaires décroissantes de la température (Fig. 12).

En 1936, Shoenberg et Uddin (19) mesurent les deux susceptibilités en employant la méthode de Faraday entre 14 et 400°K à 9500 gauss. Les variations de χ en fonction de la température ne sont linéaires qu'entre

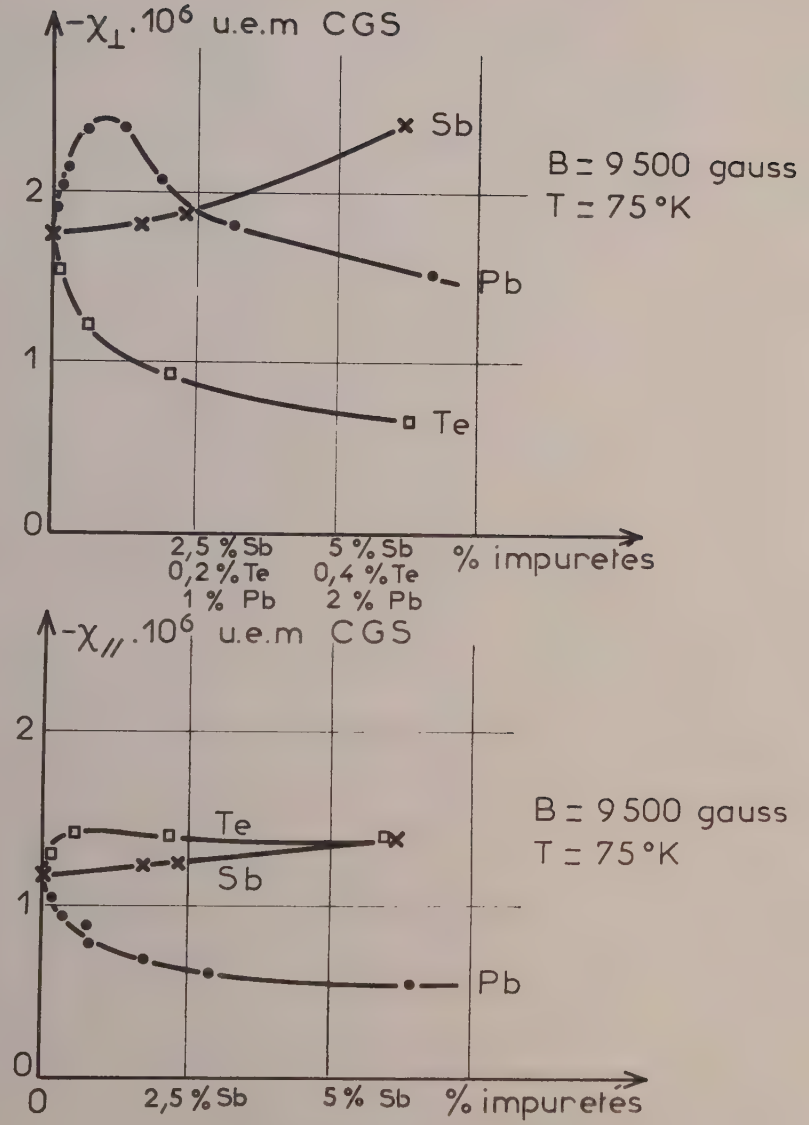


Figure 13 (19)

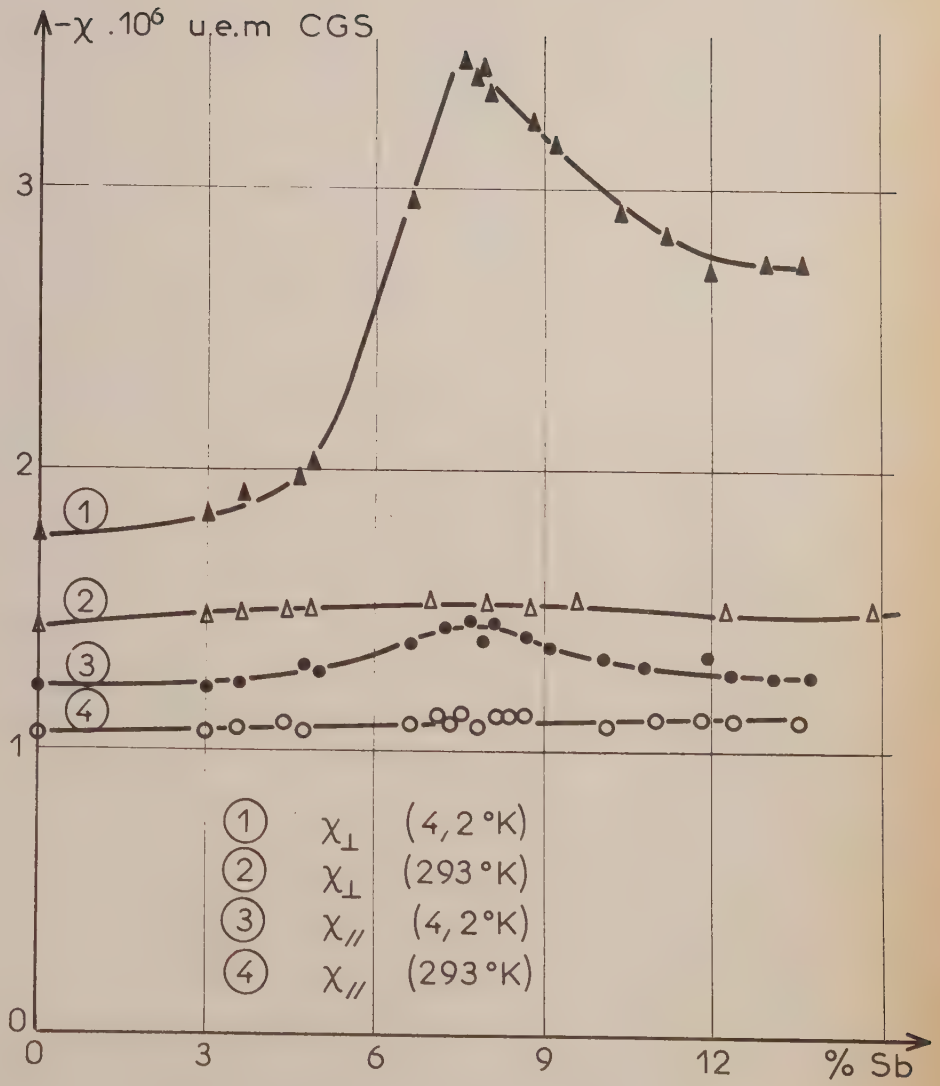


Figure 15 (27)

200°K et 400°K (Fig. 12). A 77°K les susceptibilités magnétiques du bismuth pur sont indépendantes du champ magnétique jusqu'à 10 500 gauss.

Shoenberg montre que dès 20°K apparait un effet oscillatoire qui grandit jusqu'à 4°K. Cet effet (de Haas-van-Halphen) permet d'atteindre le tenseur des masses effectives comme nous le montrons dans le chapitre suivant.

Pour l'antimoine pur Nusbaum (37) donne à température ambiante :

$$\chi_{//} = - 0,497\ 10^{-6} \text{ uem C G S}$$

$$\chi_{\perp} = - 1,38\ 10^{-6} \text{ uem C G S}$$

2°) Susceptibilités magnétiques de l'Alliage Bi Sb

Seuls les alliages contenant très peu d'antimoine étaient étudiés jusqu'à ces dernières années ; depuis 1967 quelques travaux ont été publiés.

- Goetz et Focke ont préparé des alliages ayant un taux d'antimoine compris entre 0,01 % et 0,27 %.

A 22°C, $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ restent pratiquement constants lorsque le taux d'antimoine augmente.

- Shoenberg a étudié plusieurs alliages afin de faire varier la structure électronique. Le constituant mélangé au bismuth est, soit du plomb (ayant un électron de moins que le bismuth), soit du polonium ou du tellure (un électron de plus que Bi). Un alliage contenant jusqu'à 6,2 % d'antimoine est comparé aux diverses autres solutions solides.

L'influence de l'antimoine est intermédiaire entre celle du plomb et celle du tellure comme le montrent les courbes suivantes (Fig. 13).
L'addition d'antimoine jusqu'à 6,2 % modifie légèrement $\chi_{//}$ mais plus notablement $\chi_{\perp}$. Les variations thermiques des susceptibilités de l'alliage contenant 6,2 % d'antimoine montrent ainsi que c'est $\chi_{\perp}$ qui change le plus (Fig. 14).

- Des travaux récents (Verkin (27)) montrent la variation des deux susceptibilités magnétiques en fonction du taux d'antimoine x à 293°K et 4,2°K (Fig. 15). A température ordinaire les susceptibilités sont pratiquement indépendantes de x, par contre à 4,2°K, $\chi_{\perp}$ présente un maximum pour x = 0,075, que les auteurs attribuent à la disparition du recouvrement des bandes de valence et de conduction.
Cependant l'effet Shubnikov de Haas (variation oscillatoire de la magnétorésistance à basse température en fonction du champ magnétique) a été étudié sur les alliages contenant moins de 30 % d'antimoine (29). Cette étude permet de conclure que le recouvrement des bandes de conduction et de

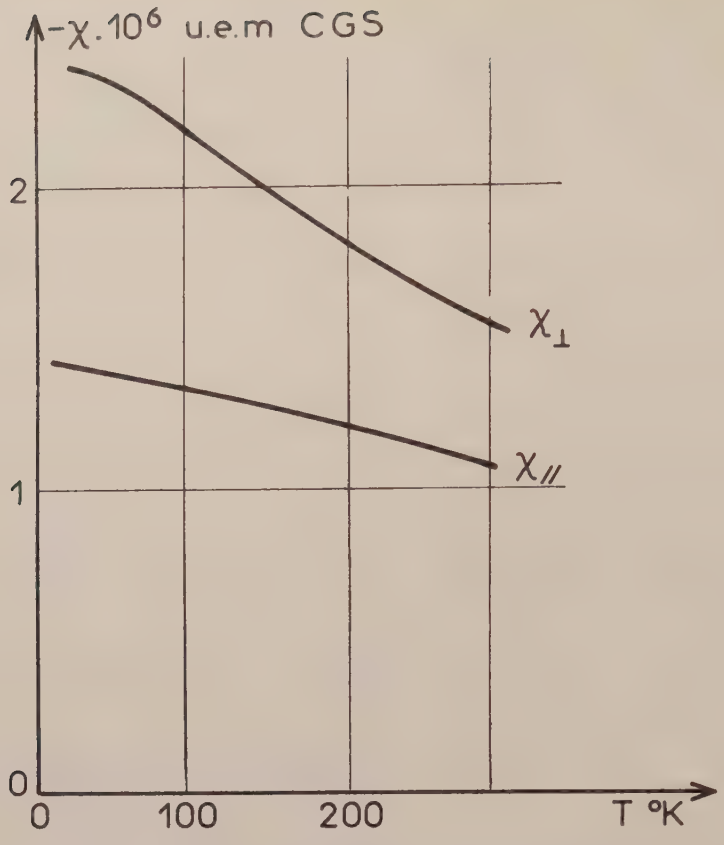


Figure 14 (19)

valence cesse à 7 % d'antimoine et réapparait pour une concentration de 30,7 %.

L'effet de Haas-van-Halphen a été étudié récemment (26) sur les alliages $Bi_{1-x}Sb_x$ avec $0,017 < x < 0,04$ entre 1,6 et 4,2°K dans des champs variant de 1 à 12 000 gauss. Mais ni cet effet, ni la résonance cyclotronique, ne peuvent être utilisés sur ces alliages ayant un taux d'antimoine supérieur à 4 % car le libre parcours moyen des électrons est alors trop petit (14).

Id - CONCLUSION -

Toutes les études qui viennent d'être décrites avaient pour but de déterminer la structure de bandes de l'alliage BiSb. En utilisant le modèle proposé pour le bismuth pur (pages 12 & 14), on peut, grâce à ces techniques, connaître la valeur des paramètres électroniques, en particulier la masse effective des différents porteurs de charges libres.

Alors que pour le bismuth pur, plusieurs méthodes conduisent à ces paramètres, pour l'alliage BiSb seule l'étude des propriétés galvanomagnétiques a permis de dresser un tableau des masses effectives (Tableau I). Nous remarquons que les masses effectives des électrons sont très anisotropes aussi bien dans le bismuth pur que dans les alliages ; celles des trous sont également très différentes, mais, pour des taux d'antimoine voisins, les résultats sont très dispersés. Rönnlund (15) explique les variations du rapport $\frac{M_1^*}{M_3^*}$ entre $Bi_{0,95}Sb_{0,05}$ et $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ de la façon suivante :

Dans l'alliage contenant 5 % d'antimoine, le rapport $\frac{M_1^*}{M_3^*}$ est grand, car la bande de trous "lourds" est près de la bande de conduction, et ces trous "lourds" sont pratiquement seuls à intervenir. Dans l'autre cas l'alliage est plus riche en antimoine, ce qui a pour effet de rapprocher la bande de trous "lourds" de la bande de trous "légers", de sorte que la bande de valence intervient à la fois par les porteurs de charges "légers" et les porteurs "lourds", ce qui se traduirait par un rapport $\frac{M_1^*}{M_3^*}$ plus petit.

Cependant les résultats de Yazaki sont tout à fait différents de ceux de Rönnlund. Les résultats de Ellett et de ses collaborateurs (29) ne nous apportent pas de renseignements sur les masses effectives des trous.

Nous pouvons dire en conclusion que, d'une part, les surfaces d'énergie constante des électrons ont à peu près la même forme dans l'alliage BiSb que dans le bismuth, d'autre part, celles des trous sont caractérisés par des masses effectives très différentes dans l'alliage et le bismuth pur. Cette différence peut être causée par le déplacement de la bande de valence des trous "lourds".

TABLEAU I

Echantillon	Types de mesure	électrons		trous	
		$\frac{m_1^*}{m_3^*}$	$\frac{m_2^*}{m_3^*}$	$\frac{M_1^*}{M_3^*}$	$\frac{M_2^*}{M_3^*}$
Bi	Résonance cyclotronique				
	(20)	0,38	78	0,07	
	(21)	0,30	50	—	
	Effet de Haas Van Alphen				
	(19)	0,05	50	—	
	(38)	—	—	0,07	
	Mesures galvanomagnétiques				
	(9)	0,60	24	0,27	
	(22)	0,70	50	0,08	
	Effet Shubnikov de Haas				
	(23)	0,21	50	0,07	
$Bi_{0,95}Sb_{0,05}$	Mesures galvanomagnétiques Rönnlund et Coll. (15)	0,46	14	3,9	
$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$	"	0,11	54	0,33	
$Bi_{0,97}Sb_{0,03}$	Mesures galvanomagnétiques				
	Yazaki (28)	0,61	45	60	21
$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$	"	0,62	41	32	14
$Bi_{0,85}Sb_{0,15}$	"	0,54	92	84	15
$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$	Effet Shubnikov de Haas				
	(29)	0,86	25		

Les indices 1 et 2 se rapportent aux axes binaires du cristal. L'indice 3 à l'axe ternaire.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DES ALLIAGES Bi_{1-x} Sb_x

IIa - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES Bi_{1-x} Sb_x -

L'utilisation de monocristaux facilite l'interprétation des propriétés électroniques et la détermination de la structure des bandes d'énergie.

Les monocristaux nous ont été fournis par Dugué (8) qui a utilisé la méthode déjà employée par d'autres auteurs (6) (10) (11) : recristallisation par fusion de zone. L'antimoine est entièrement soluble dans le bismuth dans tout le domaine de concentration. La progression lente de l'interface solide-liquide conduit à une bonne cristallisation et permet la diffusion des constituants dans les deux phases.

Les produits utilisés sont de grande pureté :

Bi 99,9999 %

Sb 99,999 %

Le plomb constitue l'impureté principale du bismuth (il possède un électron de moins que le bismuth). La préparation se fait en deux étapes pour assurer l'homogénéité de la solution :

1°) le bismuth et l'antimoine sont fondus sous vide dans un tube en quartz et mélangés intimement à 500°C puis trempés brusquement.

2°) le lingot macroscopiquement homogène ainsi obtenu est traité par fusion de zone sous atmosphère neutre (Argon sec ou vide de 10^{-6} mm Hg) pour éviter la formation d'oxyde en surface.

Résultats

Le lingot obtenu peut avoir jusqu'à 10 cm de long. L'orientation du plan basal (plan de clivage principal) varie avec le rapport du gradient

de température à la vitesse de tirage, ce qui donne deux types de cristaux :

- plan de clivage parallèle à l'axe de tirage.
- plan de clivage perpendiculaire à cet axe.

Les matériaux sont contrôlés métallographiquement et les variations de concentration en antimoine sont mesurées à la microsonde électronique de Guinier-Castaing.

IIb - APPAREILS ET METHODES DE MESURE -

A - Diamagnétisme -

Lorsqu'une substance est placée dans une induction magnétique, le moment magnétique $\vec{M}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ ne sont pas liés en général par un scalaire mais par un tenseur du second ordre : le tenseur des susceptibilités magnétiques. La réduction du nombre des composantes de ce tenseur est plus ou moins importante suivant le degré de symétrie du système cristallin.

Dans le cas de l'alliage Bi Sb (symétrie rhomboédrique) le tenseur devient, moyennant un choix convenable des axes de coordonnées :

$$\begin{matrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{matrix}$$

Si nous étudions des monocristaux nous mesurerions directement χ_1 et χ_3 d'une part, $\chi_1 - \chi_3$ (anisotropie magnétique) d'autre part.

En fait, les échantillons étudiés ne sont pas parfaitement monocristallins : il est préférable de désigner par :

$\chi_\perp$ la susceptibilité magnétique dans le plan de clivage.

$\chi_{//}$ la susceptibilité magnétique suivant l'axe ternaire.

$\Delta\chi = \chi_\perp - \chi_{//}$ l'anisotropie magnétique de l'échantillon.

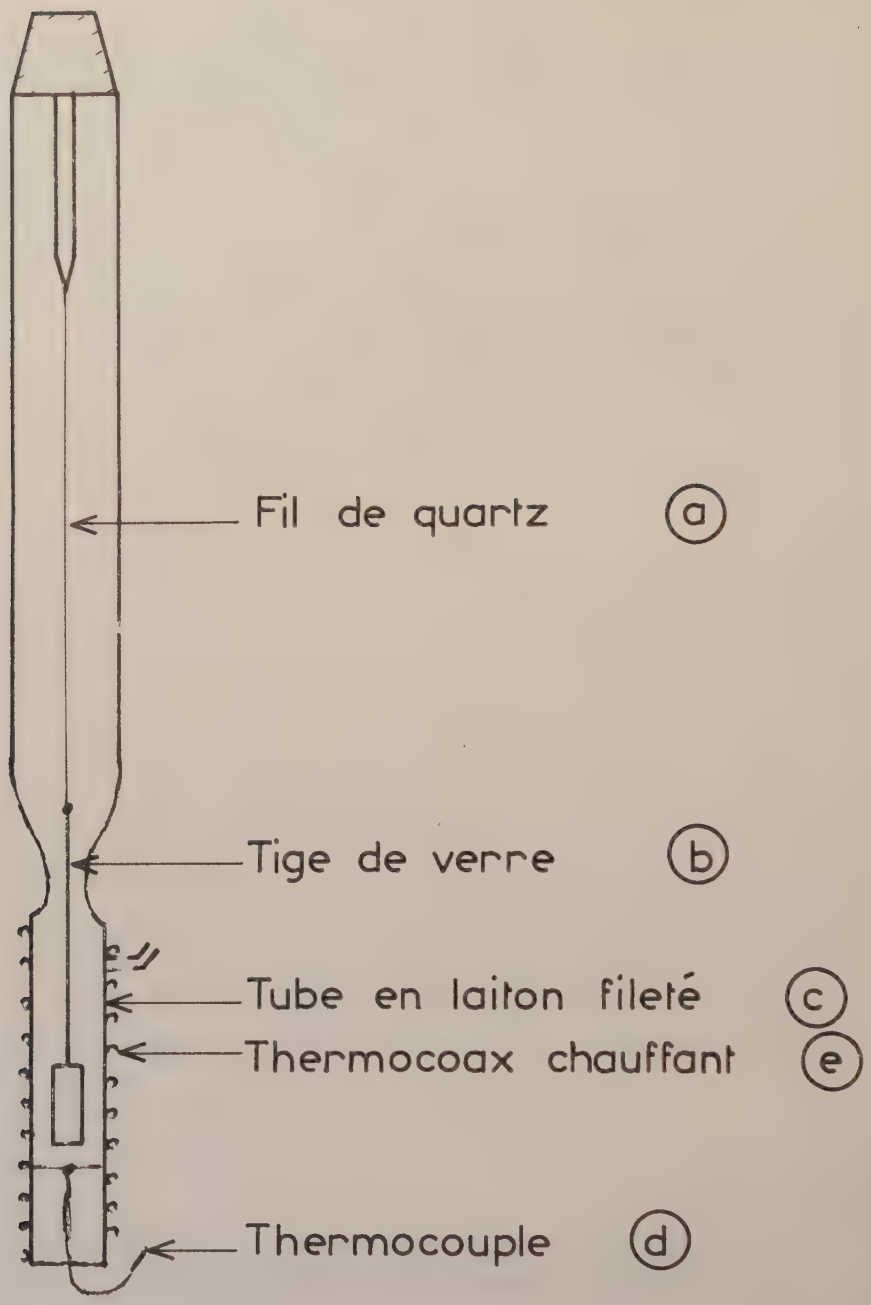
1°) Anisotropie magnétique :

Nous allons décrire très sommairement l'appareil utilisé. Il a été construit par E. Poquet (30) et utilise la "méthode de l'angle critique" due à Krishnan (31). Il permet de mesurer l'anisotropie aux basses températures jusqu'à 77°K.

- Principe de mesure : L'échantillon est suspendu à un point fixe par l'intermédiaire d'un fil de torsion, et placé dans un champ magnétique uniforme horizontal de 2500 gauss pouvant tourner autour d'un axe vertical. L'échantillon est soumis au couple de torsion du fil (Γ_T) d'une part et d'autre part au couple magnétique (Γ_M), créé par la rotation du champ magnétique.

Il est initialement placé dans le champ de façon que Γ_M et Γ_T soient nuls.

A une rotation α du champ à partir de cette position initiale correspond une nouvelle position d'équilibre de l'échantillon. Si on appelle θ l'angle que fait alors le champ avec l'axe de plus grande susceptibilité,



Mesure de l'anisotropie

Figure 16

l'angle de rotation du fil de torsion est égal à $(\alpha - \theta)$.

La condition d'équilibre nous permet d'écrire :

$$\Gamma_M = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi \sin 2\theta = \Gamma_T = C(\alpha - \theta)$$

m = masse de l'échantillon.

M = masse molaire de l'échantillon.

$\Delta\chi$ = anisotropie molaire de l'échantillon dans le plan perpendiculaire à la direction de suspension.

H = champ magnétique.

C = constante de torsion du fil.

Il existe une valeur critique α_c de l'angle de rotation pour laquelle l'équilibre de l'échantillon devient instable ; si on augmente cet angle au-delà de α_c l'échantillon retourne brusquement à sa position d'équilibre initiale stable. On dit qu'il "décroche". On peut écrire :

$$C(\alpha_c - \theta_c) = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi \sin 2\theta_c$$

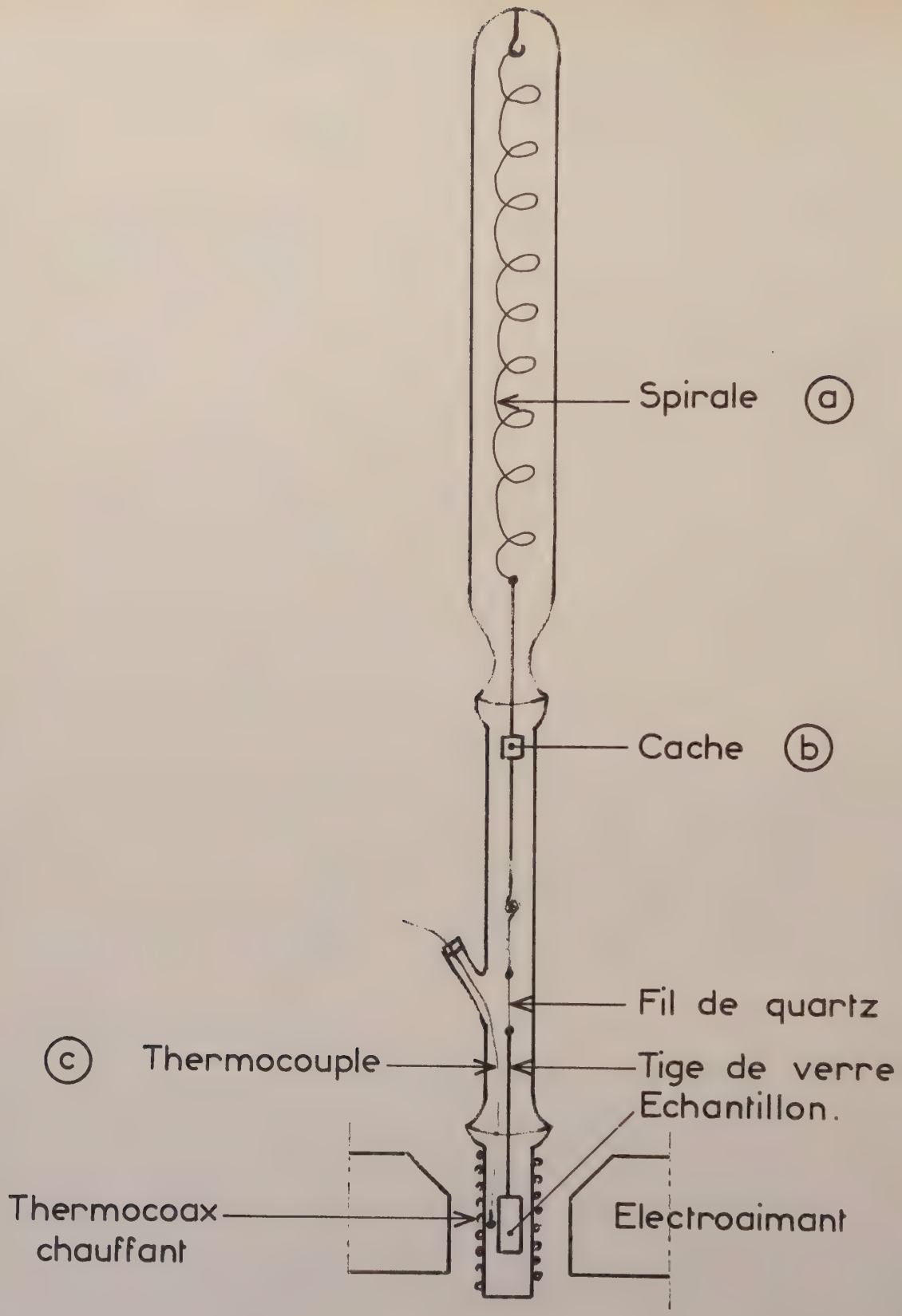
On démontre (32) (33) que l'angle θ_c peut être assimilé à $\pi/4$ à condition que α_c soit égal ou supérieur à 11 radians (l'erreur est alors inférieure à 1/1000). Dans ces conditions au moment précis de la rupture d'équilibre on peut écrire :

$$C(\alpha_c - \pi/4) = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi$$

La mesure de l'angle critique α_c conduit à la connaissance de l'anisotropie $\Delta\chi$.

- Technique de la mesure (Fig. 16) : Le diamètre des fils de suspension (a) en quartz est de 15µ et leur longueur varie entre 25 et 35 cm. Comme les mesures relatives à l'alliage Bi Sb, se font seulement entre 77°K et 300°K (sa température de fusion est 260°C environ) les échantillons sont collés sur une tige de verre (b) reliée au fil de quartz. Cette tige doit être assez longue pour émerger largement du cryostat ; il est nécessaire en effet que le fil de quartz soit maintenu à température ordinaire pour avoir toujours la même constante de torsion. Les mesures sont faites sous atmosphère d'hélium en légère surpression.

Pour obtenir des températures entre la température ambiante et celle de l'azote liquide, le tube de laiton (c) qui constitue le cryostat porte sur toute sa longueur un enroulement en "thermocoax" chauffant (e) ; cet enroulement est protégé par une enveloppe en caoutchouc mince et le tout plongé dans l'azote liquide. En faisant varier l'intensité du courant dans



Mesure des suceptibilités

Figure 17

le thermocoax on peut obtenir toutes les températures entre 77°K et 295°K.

- Mesure de la température : La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel (d). La soudure froide n'est pas exactement au niveau de l'échantillon mais à 1,5 cm au-dessous du haut de l'échantillon ce qui impose une correction sur la température lue.

En effet (l'hélium favorisant l'homogénéité des températures) le gradient de température le long du diamètre du cryostat est bien négligeable mais il ne l'est pas suivant l'axe du cryostat où nous avons constaté qu'il peut atteindre six à sept degrés par centimètre.

Nous avons donc réalisé un "étalonnage" préalable en plaçant un second thermocouple à l'endroit où se trouve normalement le milieu de l'échantillon pendant la mesure. Nous avons su ainsi évaluer la correction qu'il faut apporter à la température lue pendant la mesure.

Toutes nos mesures d'anisotropie magnétique sont rapportées à l'anisotropie $(\chi_c - \chi_a)$ de monocristaux d'orthodiphénylbenzène (34) pris comme références. L'anisotropie $\Delta\chi$ à 293°K est donnée par la relation :

$$\Delta\chi = (\chi_\perp - \chi_{/\!/})_{293°K} = (\chi_c - \chi_a)_{293°K} \frac{\alpha - \pi/4}{\alpha_R - \pi/4} \frac{m_R}{m}$$

$(\chi_c - \chi_a)_{293°K}$ = anisotropie par unité de masse de la référence (orthodiphénylbenzène) à 293°K.
= $- 0{,}392 \cdot 10^{-6}$ u e m C G S.

α , α_R = angles critiques de l'échantillon et de la référence.

m , m_R = masses de l'échantillon et de la référence.

La précision relative des mesures d'anisotropie est de l'ordre du millième.

2°) Susceptibilités magnétiques (Fig. 17)

La "balance" magnétique est conçue pour étudier la variation thermique d'une susceptibilité entre 77°K et 500°K (35). Elle comprend :

- une spirale d'élinvar (a) à laquelle est suspendue la substance étudiée.
- un électro-aimant mobile se déplaçant verticalement et fournissant un champ magnétique horizontal.
- un suiveur de déplacement capable d'enregistrer les déplacements verticaux d'un cache (b) solidaire de l'ensemble spirale-échantillon.

La substance sous l'effet d'une induction magnétique non uniforme subit une force qui modifie la longueur de la spirale.

La force est maximale quand l'échantillon se trouve dans la région où le gradient du carré de l'induction est maximum (méthode de Faraday).

$$F = \frac{1}{2} \chi m \frac{dH^2}{dx}$$

Nous faisons ici aussi des mesures relatives ; la référence est une plaquette de chlorure de potassium, de mêmes dimensions que celles de l'échantillon, découpée dans un bloc de chlorure de potassium fondu ne présentant ni vacuoles ni inclusions. La susceptibilité de cette référence est connue par mesure à la "balance" de Weiss.

Les mesures sont faites en atmosphère d'hélium.

Cette méthode qui repose sur l'orientation spontanée de l'échantillon dans le champ magnétique permet seulement la mesure de la susceptibilité $\chi_{//}$ de l'échantillon d'alliage BiSb.

Nous verrons plus loin que la suspension de l'échantillon pour mesurer $\chi_{\perp}$ est un peu différente.

On obtient $$\chi = \chi_R \frac{d}{d_R} \frac{m_R}{m}$$

χ_R = susceptibilité magnétique de la référence par unité de masse
= - 0,516 x 10^{-6} u e m C G S pour le chlorure de potassium.

d, d_R = déplacements mesurés pour l'échantillon et la référence.

m, m_R = masses de l'échantillon et de la référence.

La température est mesurée avec un thermocouple chromel-alumel (c) placé à côté de l'échantillon et dont la soudure se trouve au même niveau que le milieu de l'échantillon.

Les températures comprises entre 77°K et 295°K sont obtenues de la même façon que dans l'appareil d'anisotropie.

B - Résistivité, effet Hall et magnétorésistance -

On a mesuré la résistivité, l'effet Hall et la magnétorésistance des échantillons définis précédemment en fonction de l'induction magnétique (250 à 11 200 gauss) et de la température (77 à 295°K).

L'appareil utilisé est un montage potentiométrique classique. Le porte-échantillon est pratiquement identique à celui de Gromb (36) : les contacts sont établis par pression des sondes sur l'échantillon préalablement enduit de laque d'argent.

Nous avons utilisé un électro aimant Varian type V 4012 relié à une alimentation stabilisée Varian V 2100 B.

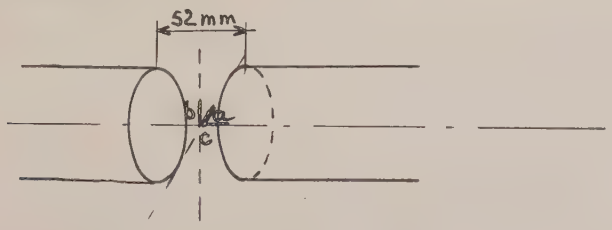
Les mesures sont faites dans l'air.

IIc - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

A - Définition des échantillons -

Les échantillons nous ont été fournis par Dugué sous forme de plaquettes de 20 × 10 × 5 mm.

Elles sont trop grandes pour être utilisées ainsi car la région où le champ magnétique est homogène dans l'appareil de mesure des anisotropies est seulement :



2a = 30 mm

2b = 15 mm

2c > 12 mm

Nous les avons découpées aux dimensions 8 × 5 × 2 mm afin que le volume de champ homogène dépasse très largement celui des échantillons.

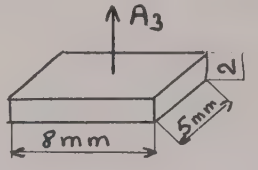
Mais nous avons alors constaté, par diffraction des rayons X, qu'après le découpage certaines régions de l'échantillon avaient leurs plans cristallins désorientés par rapport à l'ensemble : l'échantillon étant placé avec son plan de clivage vertical (A_3 horizontal) et les rayons X étant horizontaux on devrait obtenir uniquement les raies correspondant aux plans (o o l) du réseau hexagonal : or nous observons en plus les raies (o k l).

Cette déformation n'était sans doute que superficielle et due principalement aux traitements mécaniques (clivage, découpage) subis par l'échantillon. Un recuit sous vide à une température voisine de 250°C a en effet supprimé ce défaut : après 60 heures environ les échantillons donnent un diffractogramme de rayons X satisfaisant, les raies parasites ont disparu et nous n'observons plus que les raies (o o l).

B - Constitution des échantillons -

Nous avons étudié :

1°) quatre échantillons dont les dimensions et les orientations par rapport aux axes cristallins sont les suivantes:



Ils contiennent respectivement 8, 10, 12 et 15 % d'antimoine(proportions atomiques).

2°) un alliage contenant environ 6 % d'antimoine est orienté différemment :

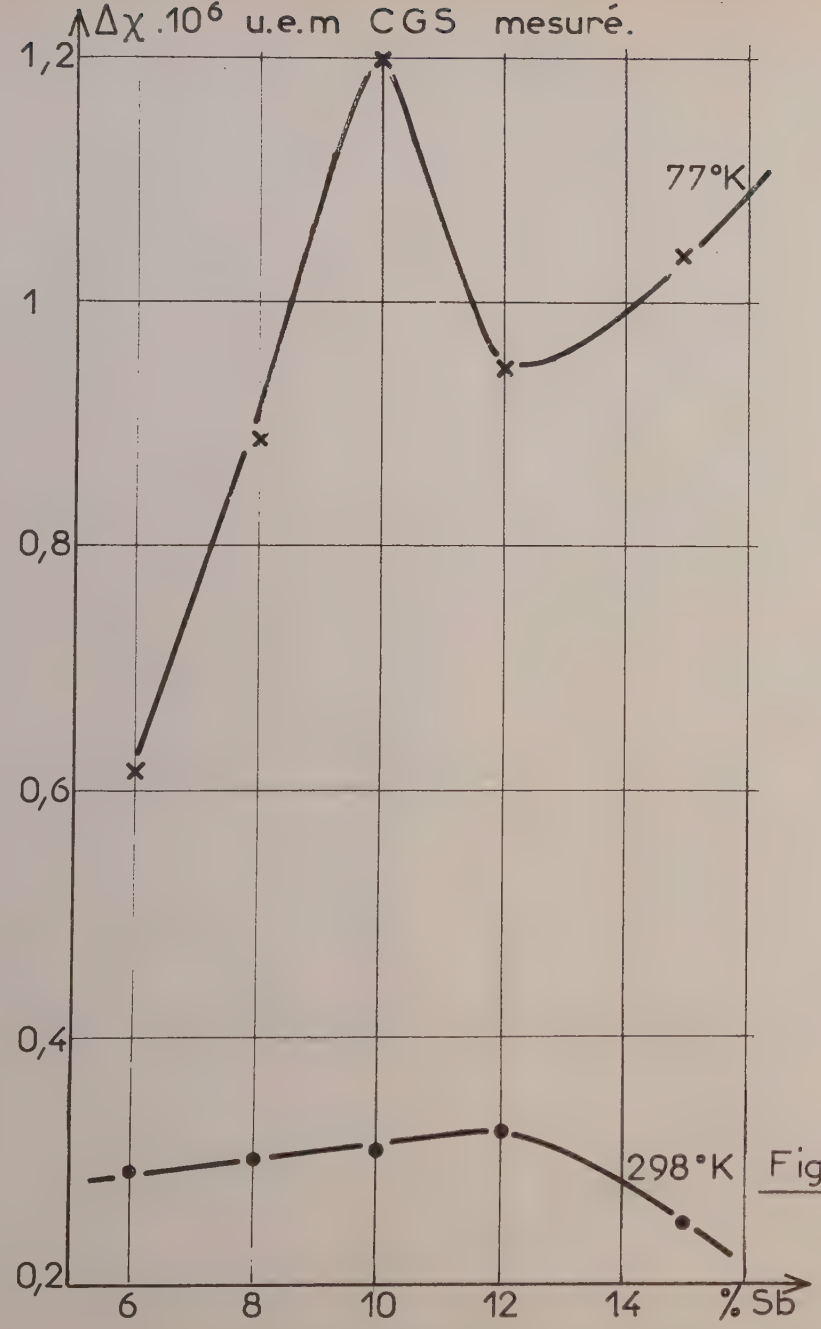
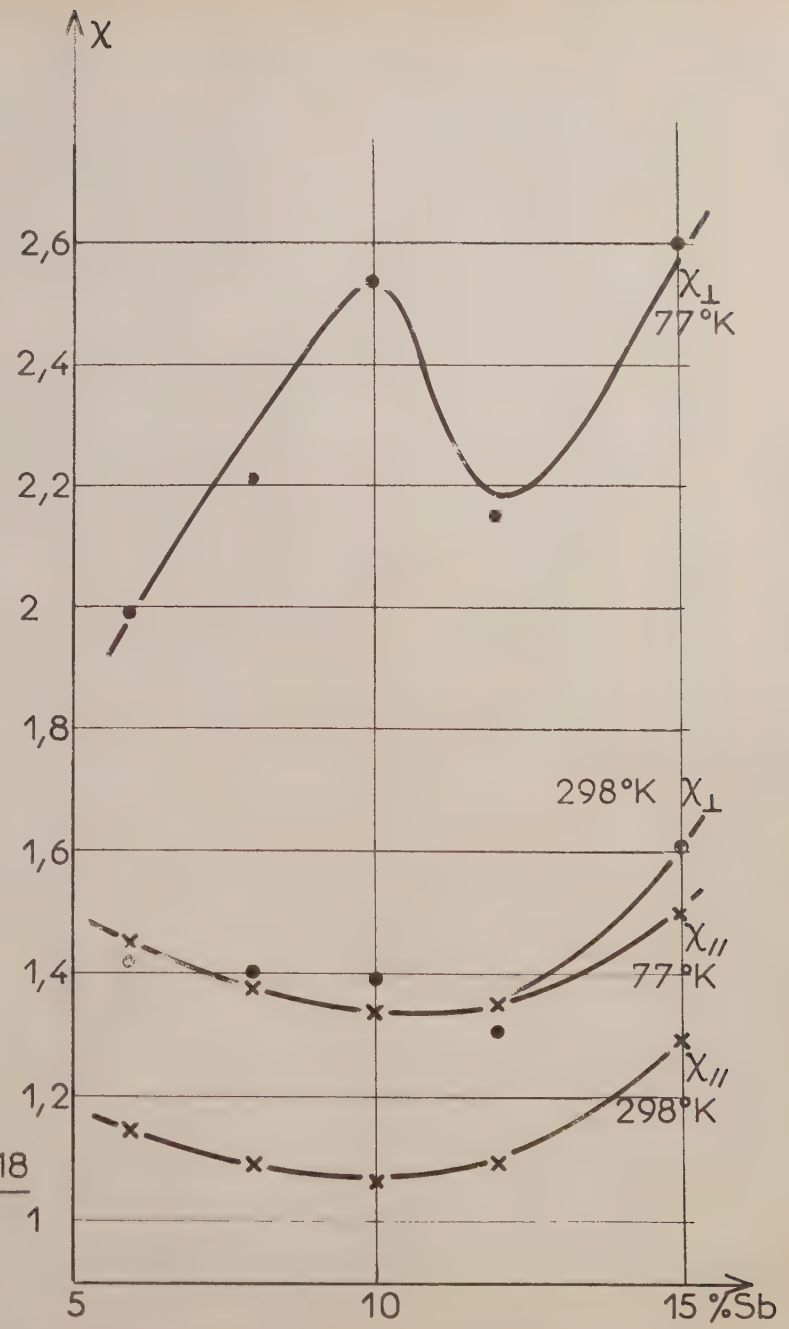

Δχ .10⁶ u.e.m CGS mesuré.
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
77°K
298°K
6
8
10
12
14
% Sb

Figure 18


χ
2,6
2,4
2,2
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
χ⊥ 77°K
298°K χ⊥
χ// 77°K
χ// 298°K
5
10
15 %Sb

C - Diamagnétisme - Résultats expérimentaux -

1°) Mesure de $\Delta\chi$

Les anisotropies magnétiques des cinq alliages ont été mesurées entre 77°K et 298°K.

A température ambiante l'anisotropie est voisine de $-0,30.10^{-6}$ u e m CGS ; un maximum peu marqué en fonction du taux d'antimoine est observé pour x = 0,12.

A la température de l'azote liquide l'échantillon ayant la plus grande anisotropie est celui contenant 10 % d'antimoine.

TABLEAU II

% Sb	$-\Delta\chi \times 10^6$ uem CGS 77°K	$-\Delta\chi \times 10^6$ uem CGS 77°K
6	0,292	0,615
8	0,301	0,888
10	0,307	1,201
12	0,322	0,951
15	0,249	1,040

Les courbes représentant les variations thermiques de $\Delta\chi$ sont représentées sur les figures 19 à 23 ; l'anisotropie diminue lorsque la température croît.

2°) Mesure directe des deux susceptibilités $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$

- Mesure de $\chi_{//}$

La valeur de cette susceptibilité, bien qu'étant la plus petite en valeur absolue, est la moins entachée d'erreur. L'échantillon est collé au bout d'une tige de verre qui est reliée au reste de la suspension par l'intermédiaire d'un fil de torsion en quartz. Ce fil laisse la possibilité à l'échantillon de s'orienter spontanément dans le champ magnétique suivant sa susceptibilité de plus petite valeur absolue. Ainsi est éliminée toute erreur sur $\chi_{//}$ pouvant résulter d'une contribution éventuelle de $\chi_{\perp}$.

La variation de $\chi_{//}$ suivant le pourcentage d'antimoine n'est pas très importante, ni à température ambiante, ni à 77°K.

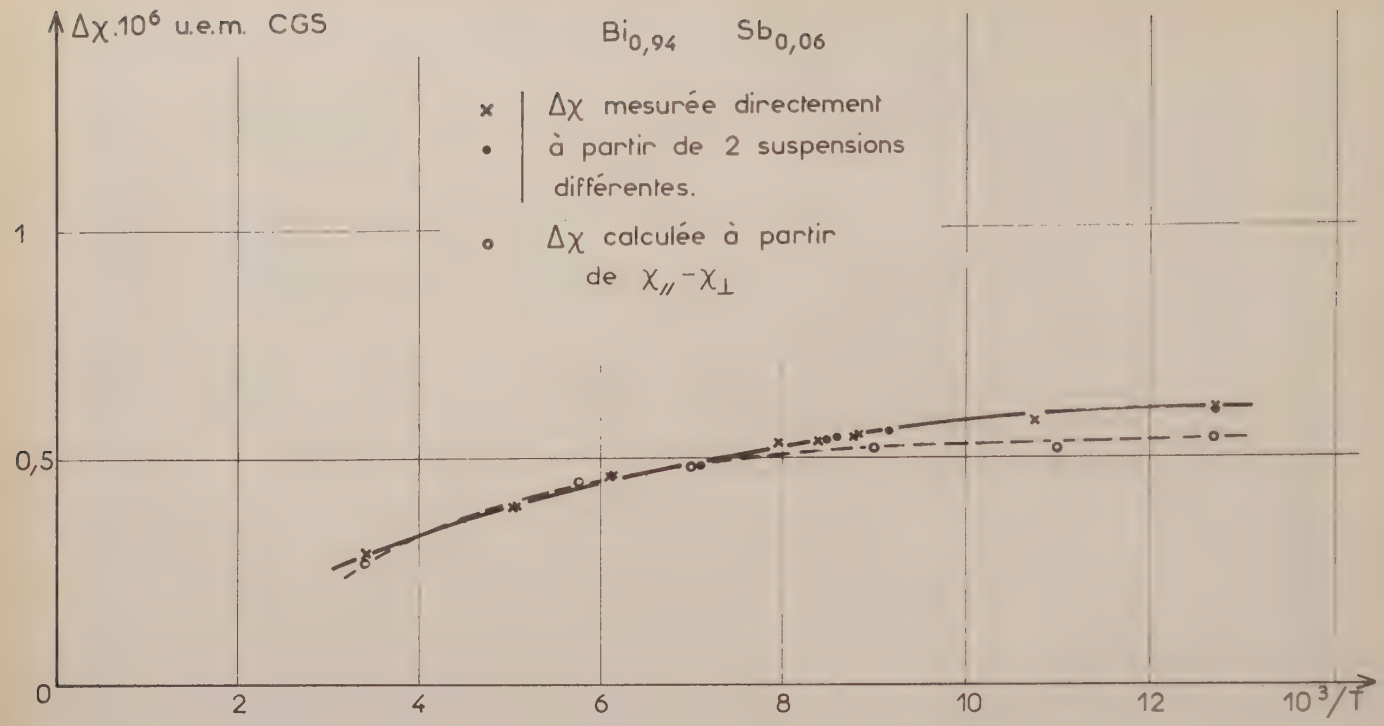


Figure 19

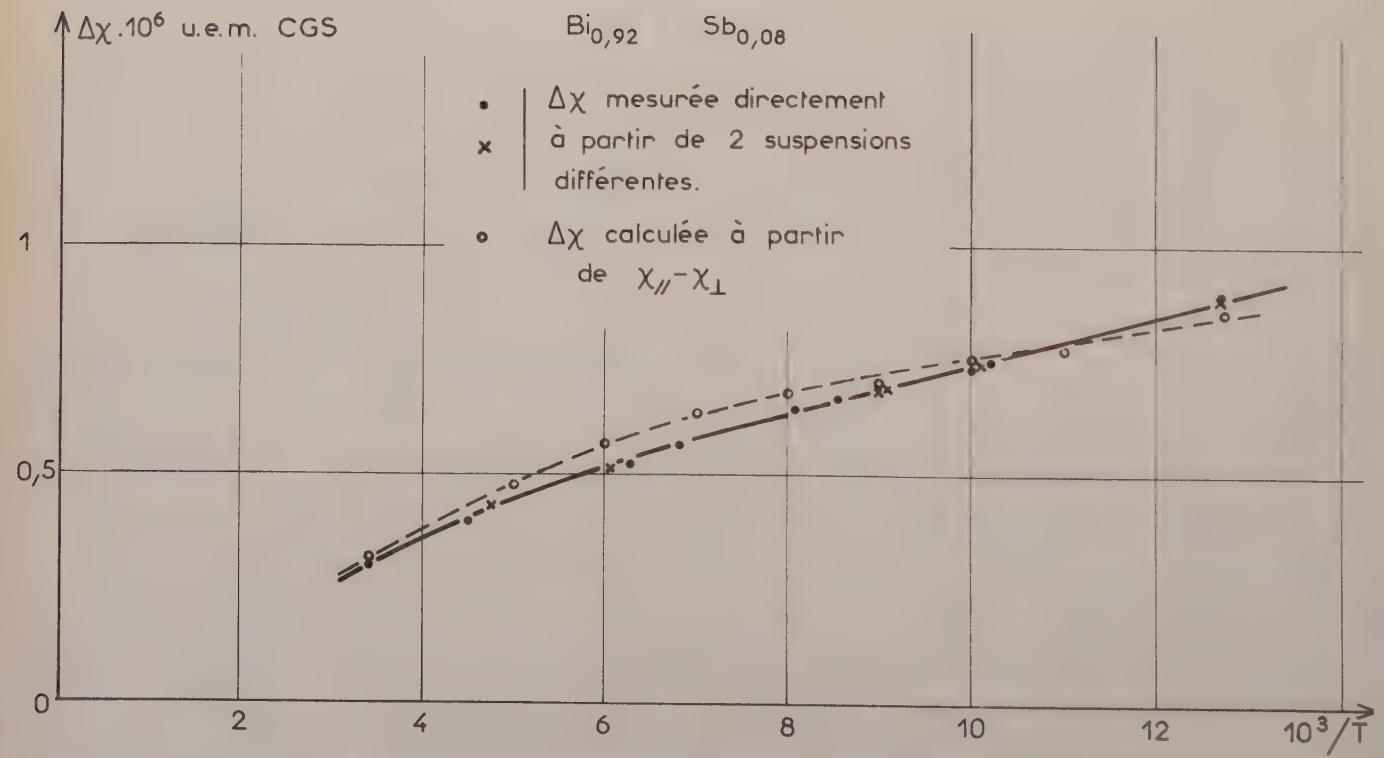


Figure 20

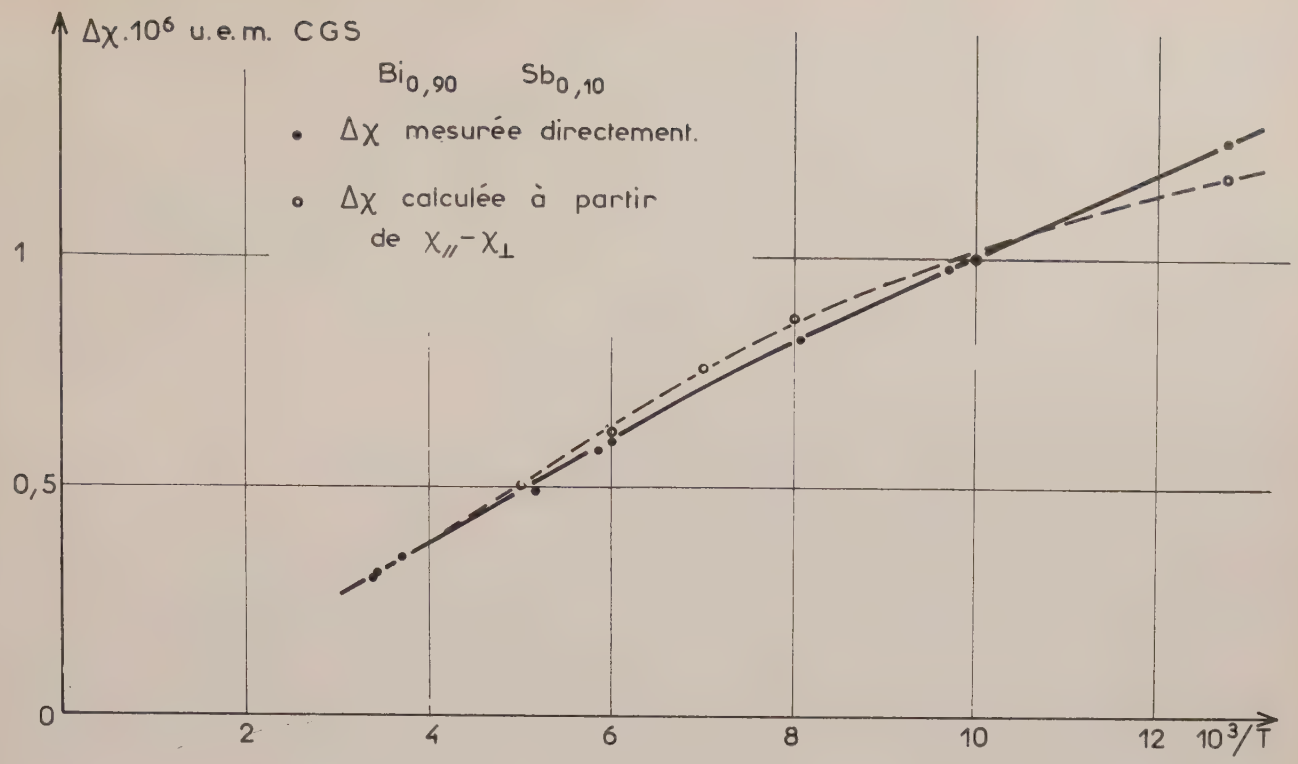


Figure 21

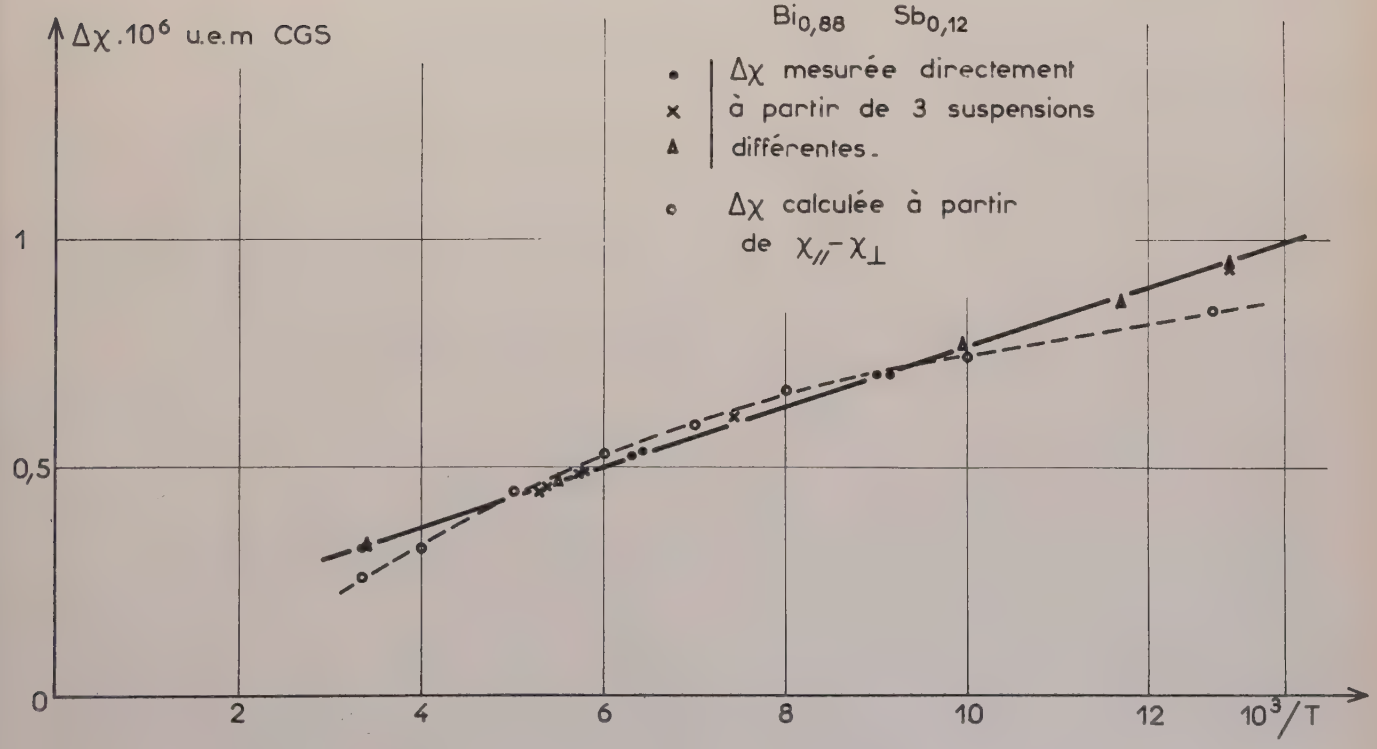


Figure 22

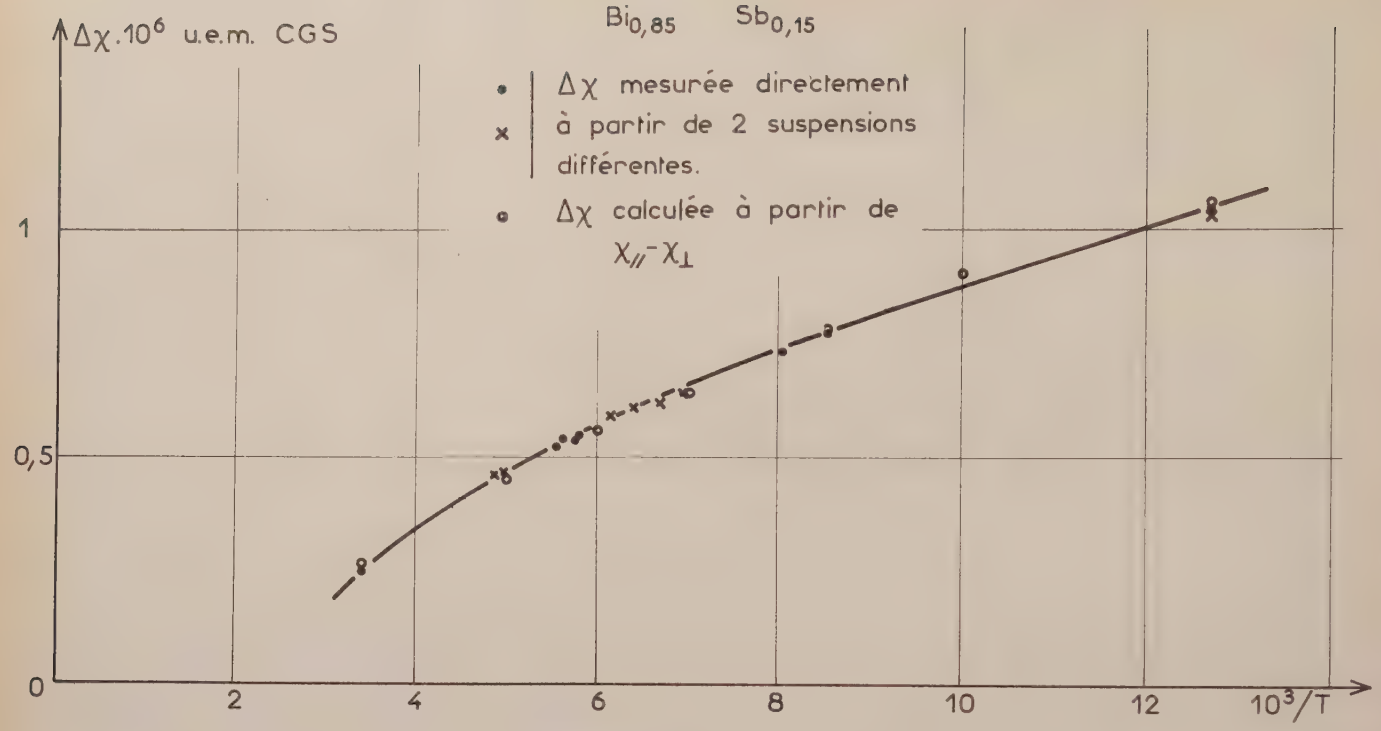


Figure 23

TABLEAU III

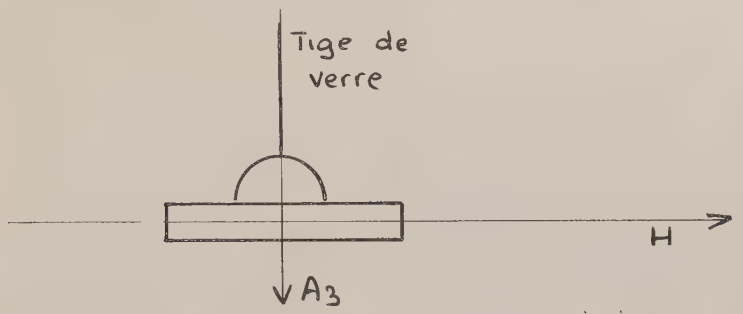
% Sb	$-\chi_{//}$ $\times 10^6$ 298°K	$-\chi_{//}$ $\times 10^6$ 77°K
6	1,15	1,45
8	1,09	1,38
10	1,06	1,34
12	1,09	1,35
15	1,29	1,50

Les variations thermiques de $\chi_{//}$ sont représentées sur la figure 24.

- Mesure de $\chi_{\perp}$

C'est la plus grande susceptibilité en valeur absolue, mais l'orientation de la plaquette dans le champ magnétique est beaucoup plus délicate à réaliser. En effet, il faut que l'échantillon reste orienté dans le champ avec son axe ternaire perpendiculaire au champ magnétique. Or, il est

difficile d'assurer la parfaite orthogonalité de la tige de verre et de la face de clivage de l'échantillon ; pour cela, nous avons utilisé des tiges de verre terminées par un hémisphère de 2 mm de diamètre centré sur l'axe de la tige. Le plan équatorial de cet hémisphère est rôdé perpendiculairement à cet axe ; la surface de contact verre-échantillon est ainsi rendue assez grande pour permettre une meilleure adhérence de la colle.



La variation de $\chi_\perp$ à 77°K en fonction du pourcentage d'antimoine a la même allure que celle de $\Delta\chi$ (Fig. 18, tableau IV).

TABLEAU IV

% Sb	$-\chi_\perp \times 10^6$ 298°K	$-\chi_\perp \times 10^6$ 77°K
6	1,42	1,99
8	1,40	2,21
10	1,39	2,54
12	1,30	2,15
15	1,61	2,61

Les variations thermiques (Fig. 25) sont plus importantes que celles de $\chi_{//}$.

- Comparaison entre $\Delta\chi$ mesurée directement et $\chi_\perp - \chi_{//}$

Sur chaque courbe représentant la variation thermique de $\Delta\chi$ mesurée, nous avons porté les points calculés à partir de $\chi_{//}$ et $\chi_\perp$. Ces points en général ne se placent pas bien sur la courbe. L'écart le plus grand est obtenu à la température de l'azote liquide et atteint 10 %. Cette erreur vient principalement de la mesure de $\chi_\perp$ comme on le montre sur la courbe $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ (Fig. 26) où deux suspensions différentes peuvent entraîner une grosse erreur sur $\chi_\perp$ alors que $\chi_{//}$ reste le même.

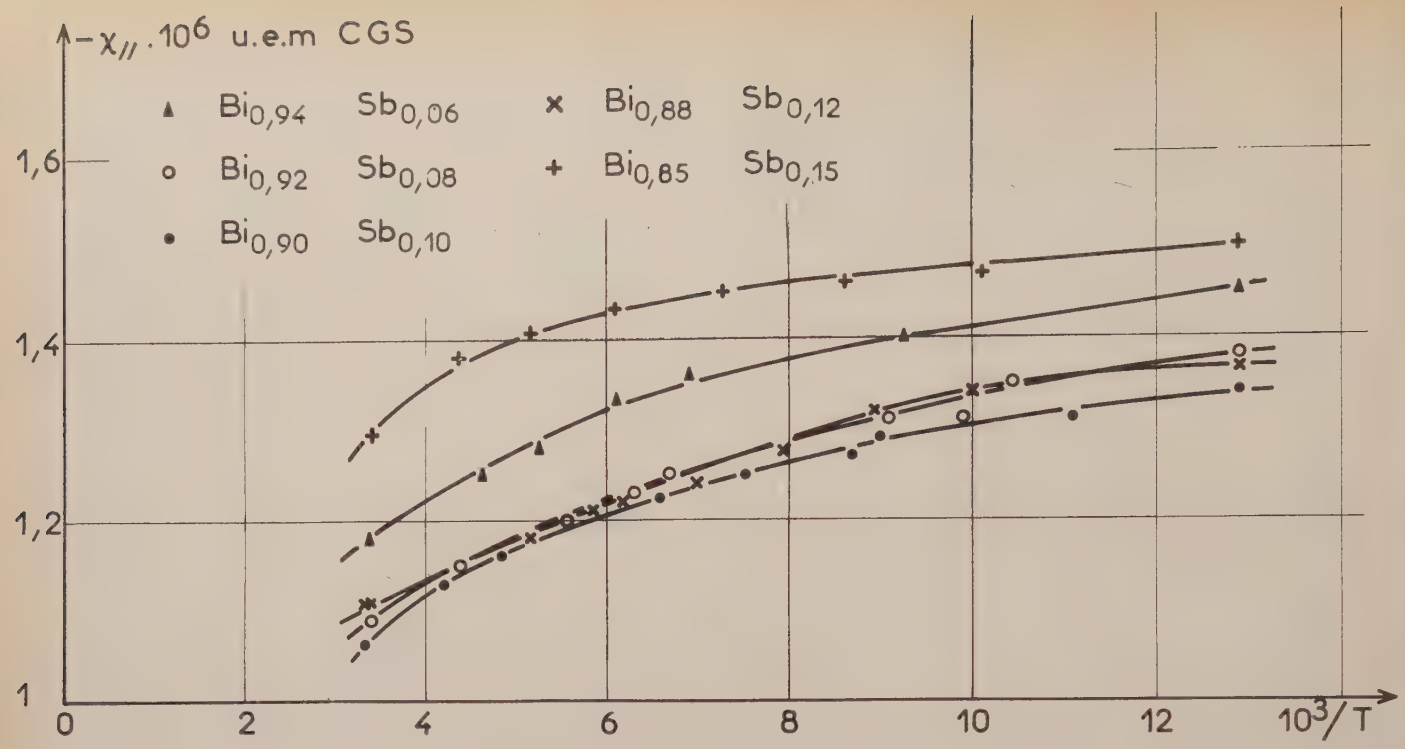


Figure 24

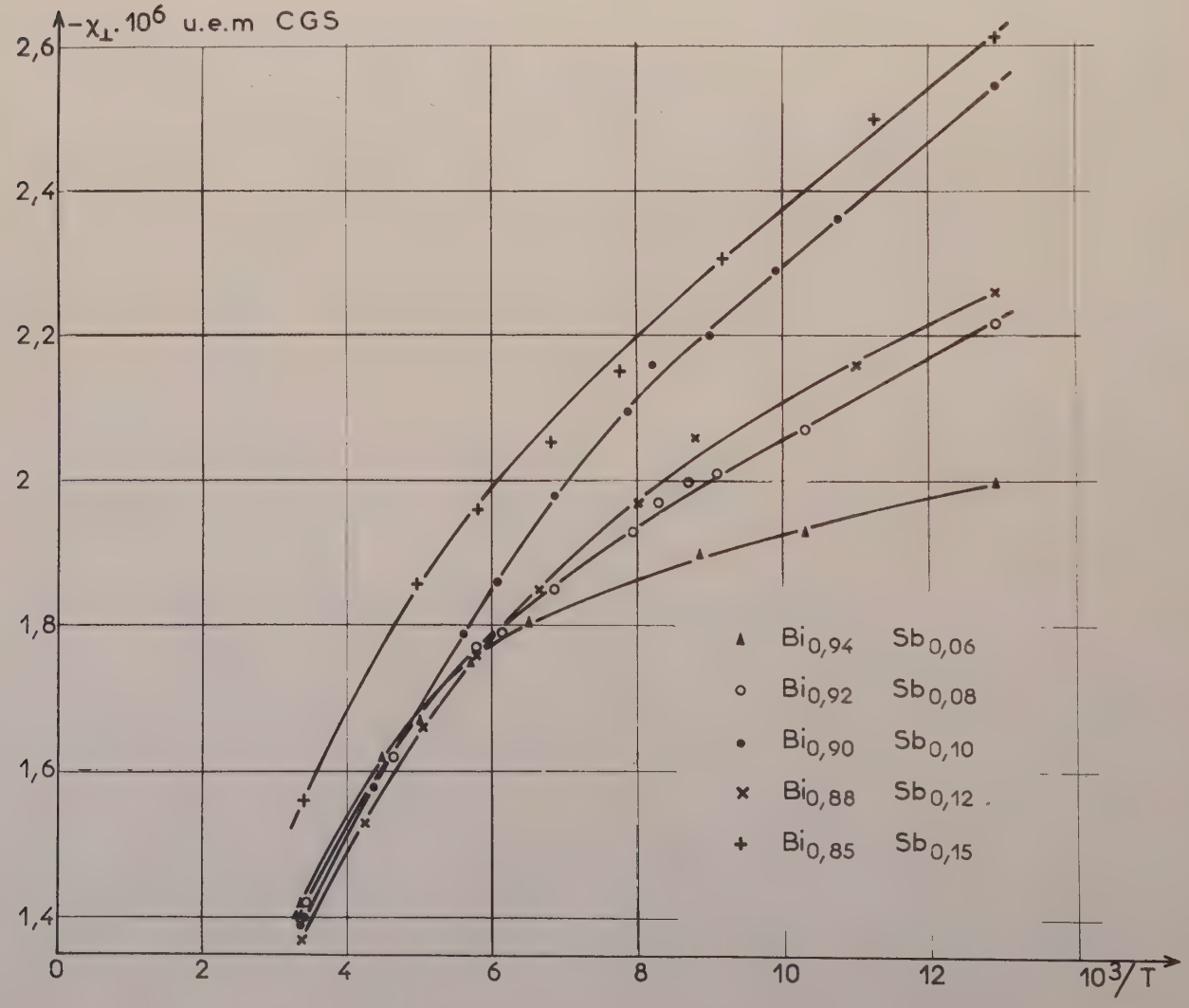


Figure 25

3°) Comparaison avec les travaux antérieurs

Nous avons rassemblé sur la figure (27) les différents résultats. A 295°K la courbe représentant la variation de $\chi_{//}$ en fonction du taux d'antimoine x est la même que celle trouvée par Verkin (27), la valeur donnée par Shoenberg (16) pour $Bi_{0,94}\ Sb_{0,06}$ est aussi en accord avec cette courbe. La variation de $\chi_{\perp}$ en fonction de x donne des valeurs légèrement inférieures à celles de Verkin, la valeur pour $Bi_{0,94}\ Sb_{0,06}$ de Shoenberg se plaçant entre les deux.

A 77°K , nous ne pouvons comparer que les susceptibilités de l'alliage $Bi_{0,94}\ Sb_{0,06}$, puisque Shoenberg n'a étudié que cet alliage et que Verkin a fait ses mesures à 4,2°K. La valeur de $\chi_{//}$ de Shoenberg est un peu plus faible que la nôtre mais par contre celle de $\chi_{\perp}$ est nettement supérieure. Les variations thermiques des deux susceptibilités observées par Shoenberg, Verkin et nous-mêmes ont la même allure : à savoir que $\chi_{//}$ varie peu mais $\chi_{\perp}$ augmente rapidement lorsque la température diminue.

D - Résistivité et coefficients galvanomagnétiques - Résultats expérimentaux -

Nous n'avons étudié que les trois alliages x = 0,08
0,10
0,12

Nous avons déterminé :

- le coefficient de résistivité dans le plan de clivage ρ_1
- le coefficient de Hall R_3
- le coefficient de magnétorésistance ρ_{13}

1°) Résistivité (Fig. 28)

La résistivité ρ_1 est de l'ordre de 2.10^{-4} Ω cm à 295°K. L'allure générale des courbes représentant la variation thermique de ρ_1 est celle donnée par Jain (5) et Dugué (7) : elles passent toutes par un minimum vers 150°K, toutefois pour une même teneur en antimoine nos valeurs diffèrent très nettement de celles données par Dugué, comme le montre la figure (28 bis). Il faut signaler cependant que nos échantillons ne sont pas les mêmes que ceux de Dugué. Ce sont des échantillons distincts contenant le même taux d'antimoine. Dugué observe par exemple à 77°K une augmentation de la résistivité en fonction du pourcentage d'antimoine, dans notre cas au contraire ρ_1 diminue quand x augmente.

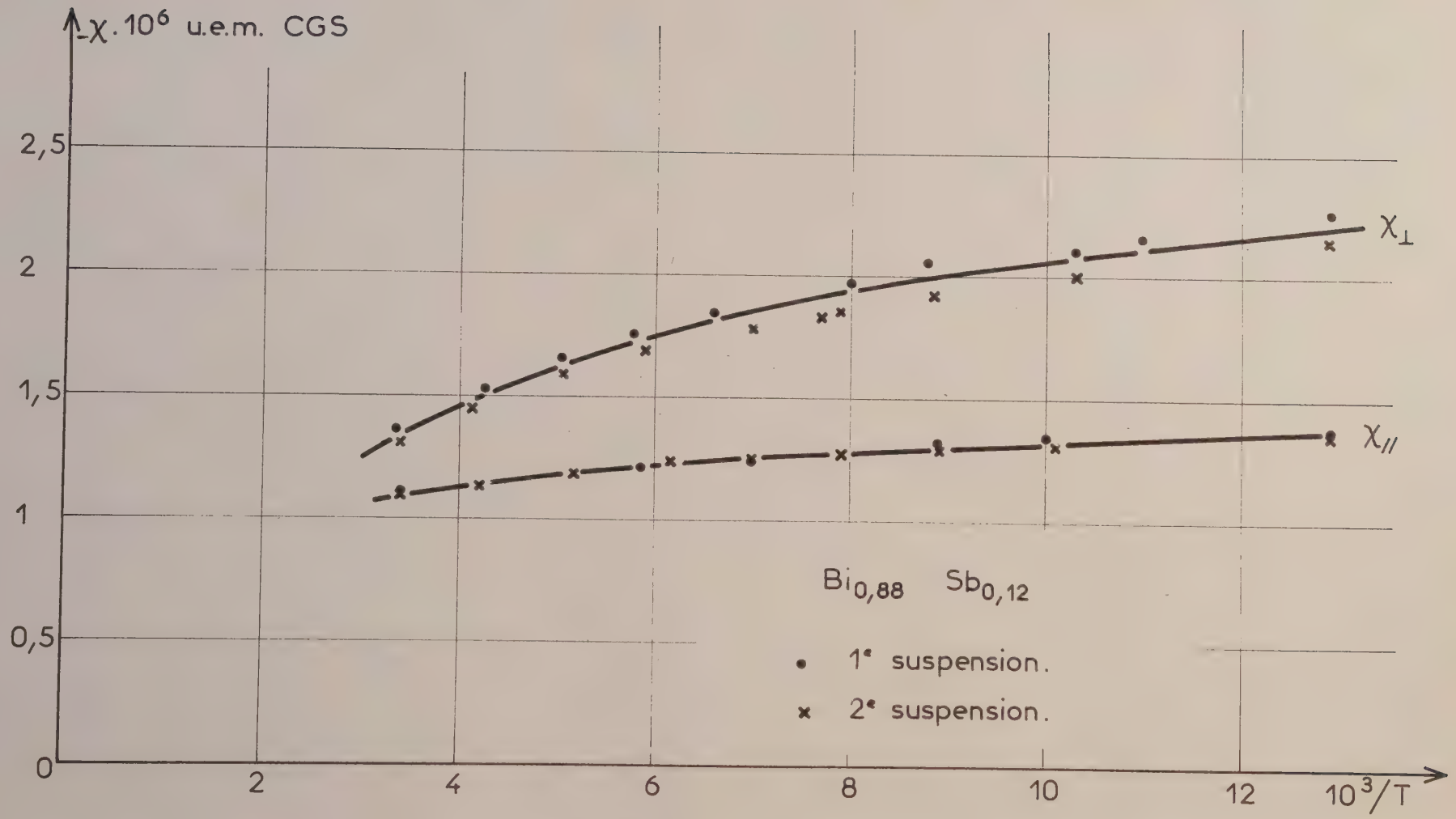
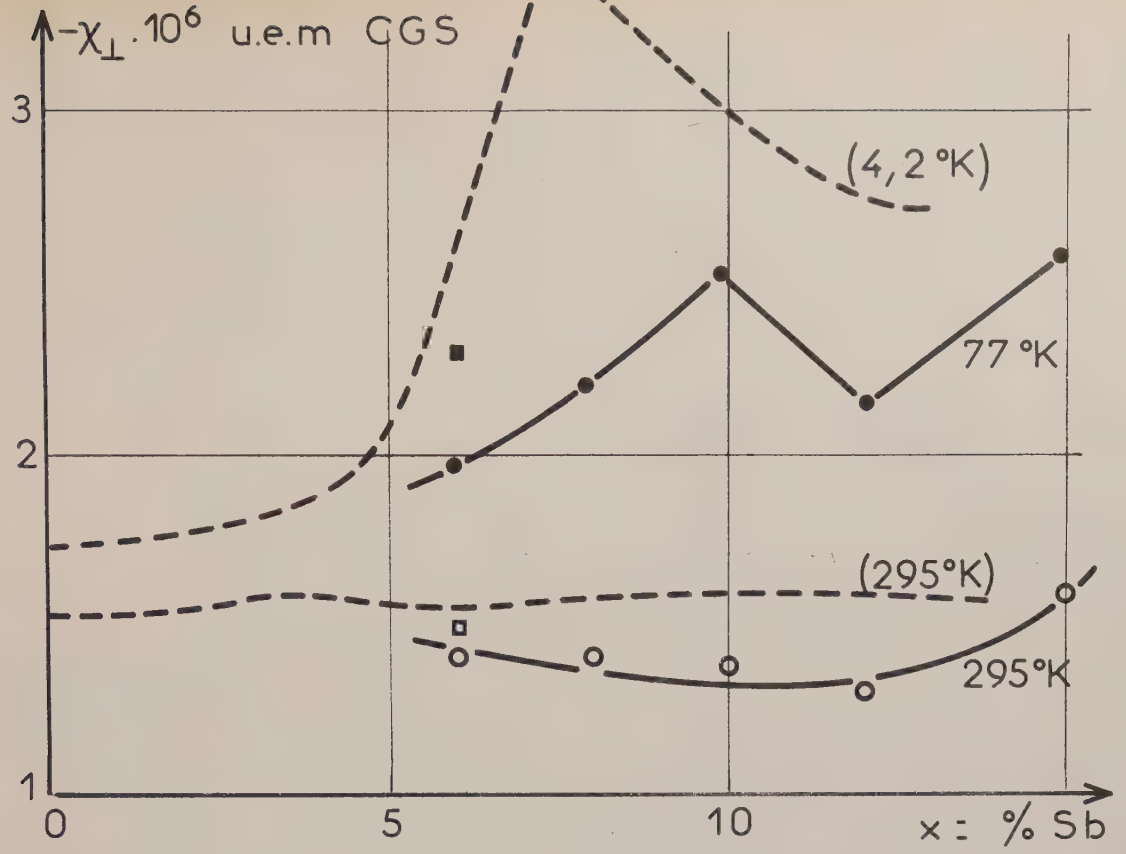

-χ . 10⁶ u.e.m. CGS
2,5
2
1,5
1
0,5
0
2
4
6
8
10
12
10³/T
χ⊥
χ//
Bi0,88 Sb0,12
1e suspension.
2e suspension.

Figure 26


$-\chi_\perp . 10^6$ u.e.m CGS
3
2
1
0
5
10
x : % Sb
(4,2 °K)
77 °K
(295°K)
295°K

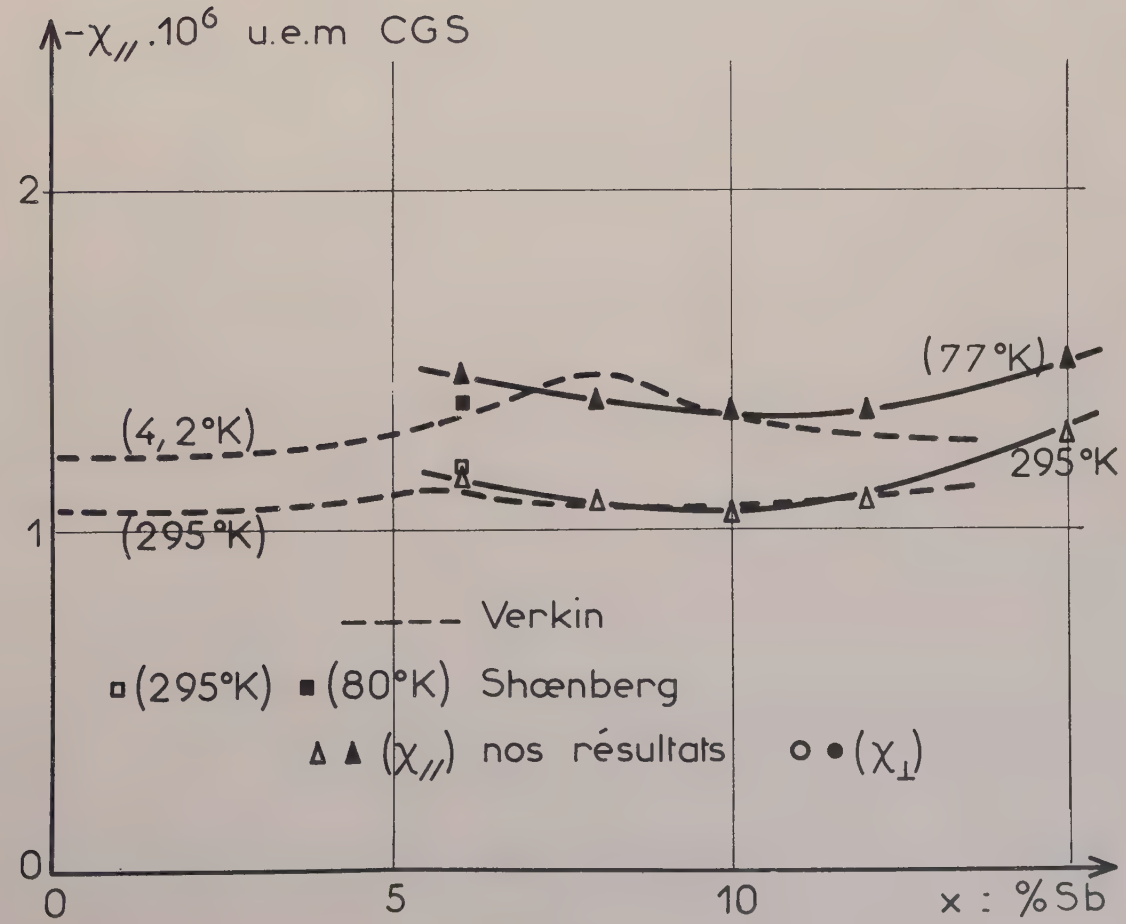

$-\chi_{//} . 10^6$ u.e.m CGS
2
1
0
0
5
10
x : % Sb
(77°K)
(4,2°K)
295°K
(295°K)
Verkin
(295°K) (80°K) Shœnberg
$(\chi_{//})$ nos résultats
$(\chi_\perp)$

Figure 27

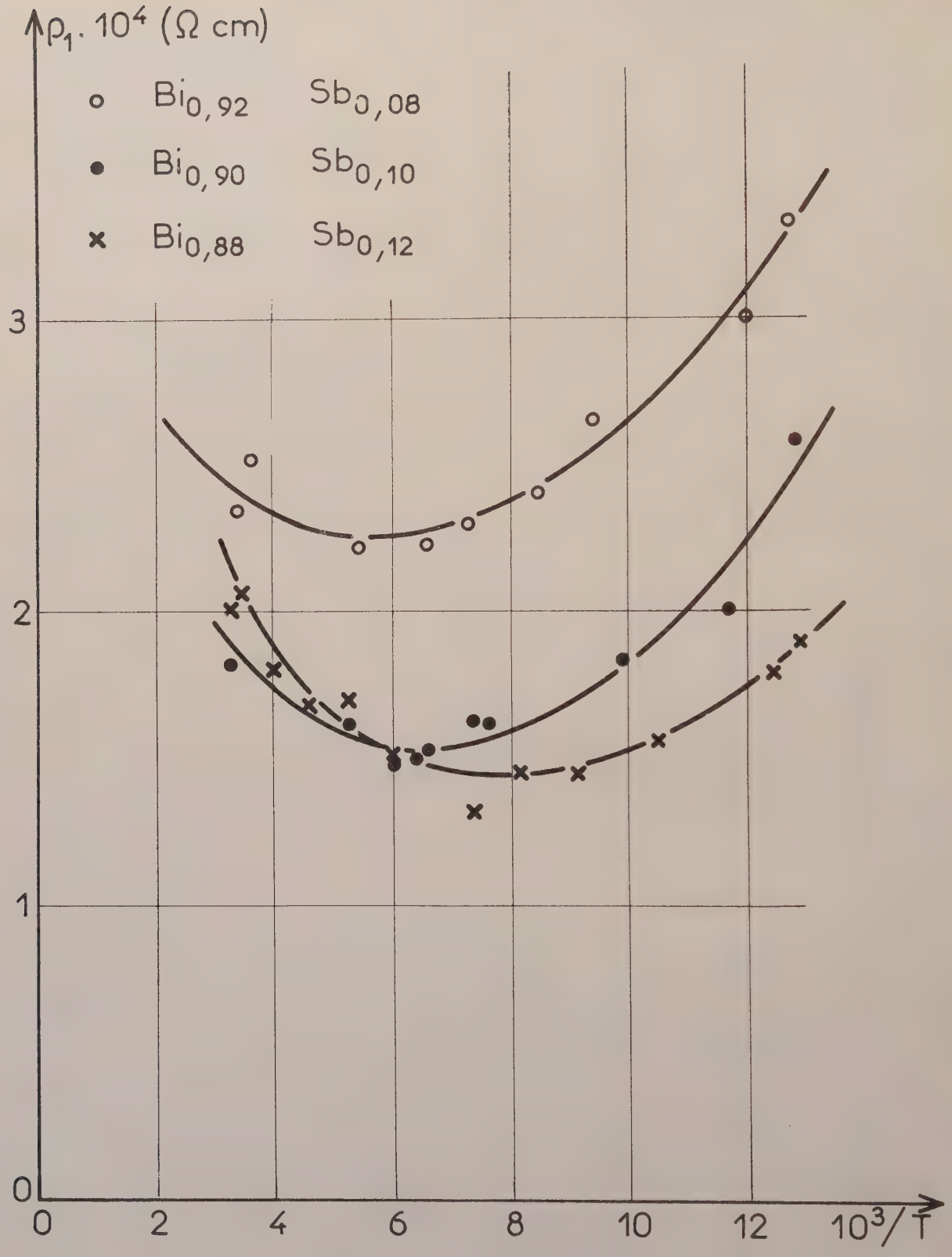

$\rho_1 \cdot 10^4$ (Ω cm)
$Bi_{0,92}$ $Sb_{0,08}$
$Bi_{0,90}$ $Sb_{0,10}$
$Bi_{0,88}$ $Sb_{0,12}$
3
2
1
0
0
2
4
6
8
10
12
$10^3/T$

Figure 28

2°) Effet Hall et magnétorésistance

Nous avons étudié les coefficients galvanomagnétiques, en fonction des trois variables :

x = taux d'antimoine

T = température de mesure

B = induction magnétique appliquée.

Mais nous avons limité nos mesures aux cas suivants :

- variation de la magnétorésistance et de l'effet Hall en fonction de la température pour B = 11 200 gauss pour les trois alliages.
- variation de la magnétorésistance et de l'effet Hall en fonction de l'induction magnétique à 77°K pour les trois alliages.

Magnétorésistance

a) en fonction de la température pour B = 11 200 gauss

Pour chaque taux d'antimoine, la magnétorésistance augmente très vite quand la température diminue comme le montrent les figures 29,30, 31.

Pour les températures les plus hautes, la magnétorésistance est faible et diffère peu d'un échantillon à l'autre. Au-dessous de 115°K les trois courbes montent très rapidement, surtout celle de l'échantillon contenant 12 % d'antimoine.

b) en fonction de l'induction magnétique B à 77°K

Pour les champs faibles la magnétorésistance varie à peu près comme B^2 jusqu'à 5000 gauss puis elle devient linéaire entre 5000 et 11 200 gauss pour les trois alliages (Fig. 32).

Quelle que soit la valeur du champ dans l'intervalle étudié, à 77°K la magnétorésistance croît avec la teneur en antimoine.

Effet Hall

Le coefficient de Hall R_3 est négatif dans les domaines de température et de champ magnétique étudiés.

a) en fonction de la température pour B = 11 200 gauss

Les courbes des figures (33) (34) (35) représentent pour chaque taux d'antimoine la variation thermique entre 77°K et 295°K du coefficient de Hall R_3. On observe très nettement à 77°K un maximum pour x = 0,10.

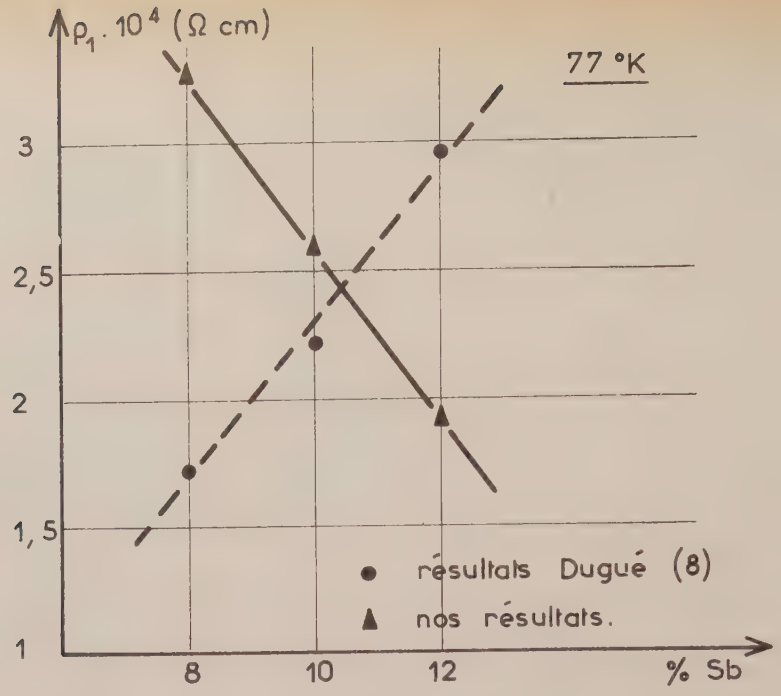


Figure 28 bis

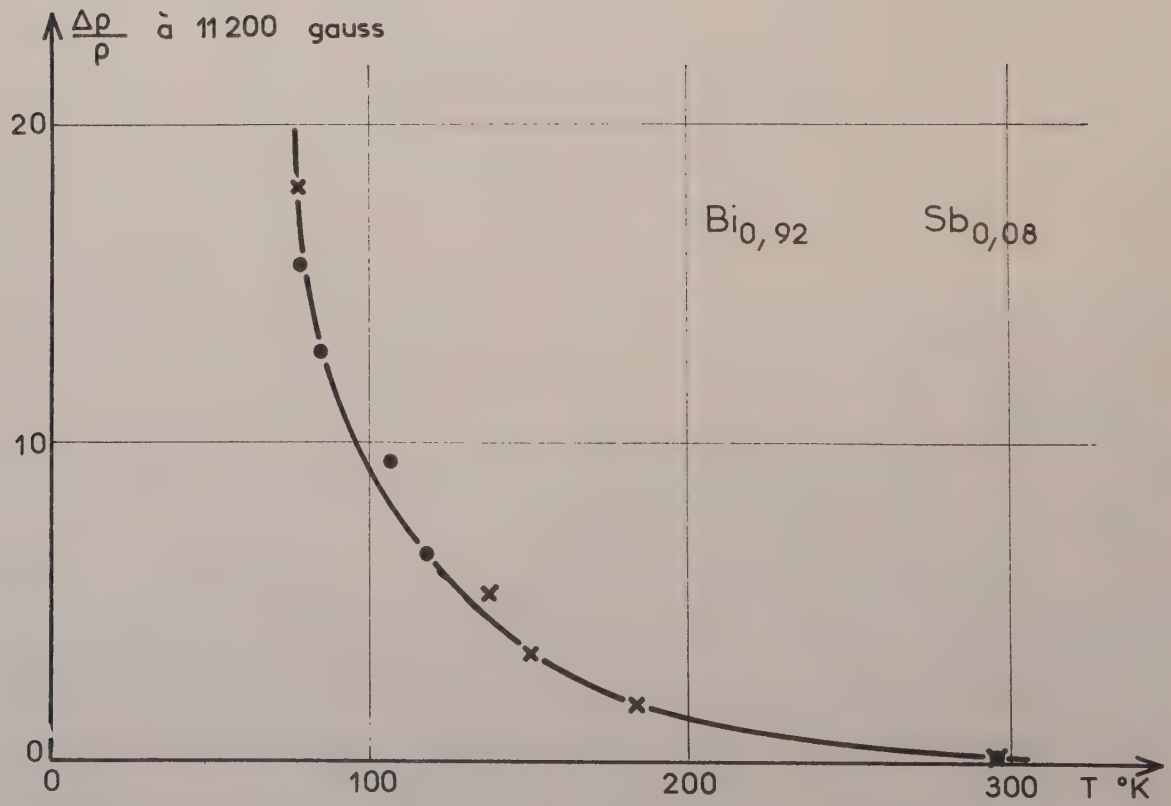


Figure 29

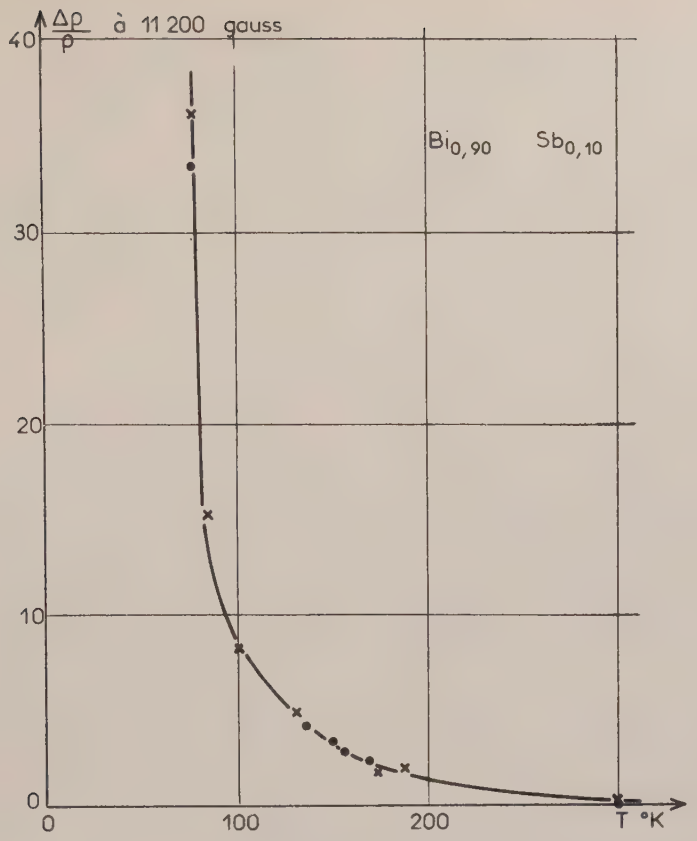


Figure 30

b) en fonction de l'induction magnétique à 77°K

On n'observe une saturation de R_3 que pour x = 0,08 ; pour les deux autres alliages la croissance de R_3 en fonction de l'induction se poursuit dans tout le domaine étudié et sans doute au-delà (Fig. 36).

3°) Comparaison avec les travaux antérieurs

Les seuls auteurs antérieurs qui aient utilisé des champs magnétiques du même ordre de grandeur que les nôtres sont Brandt et ses collaborateurs (25). Il est cependant évident que nos courbes représentant l'effet Hall et la magnétorésistance en fonction du champ sont difficilement comparables avec celles des chercheurs russes (25) car le domaine que nous avons étudié ne représente qu'une très faible partie de celui qu'ils ont exploré. Mais nos résultats sont dans ce domaine beaucoup plus précis. D'ailleurs les chercheurs russes ne se sont préoccupés d'interpréter leurs résultats que dans la région des champs très élevés, où le champ lui-même perturbe considérablement la structure des bandes d'énergie.

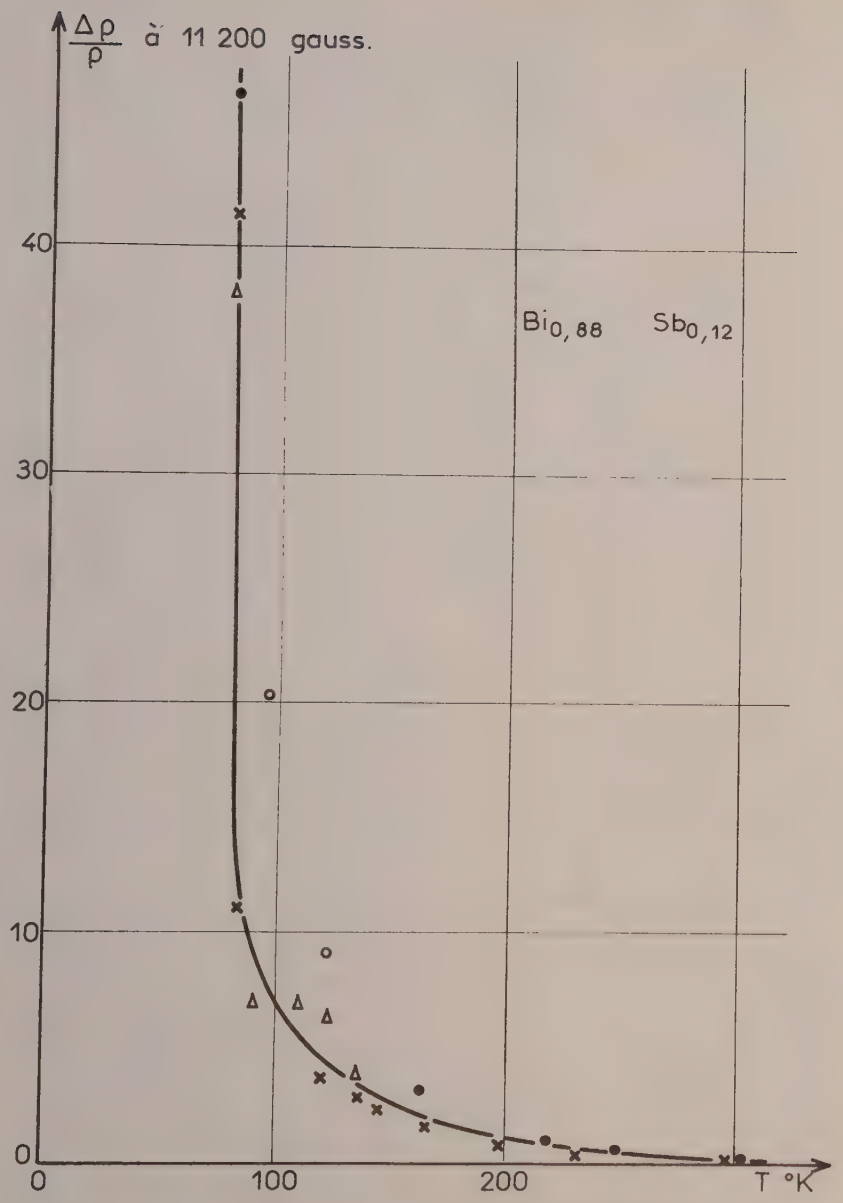


Figure 31

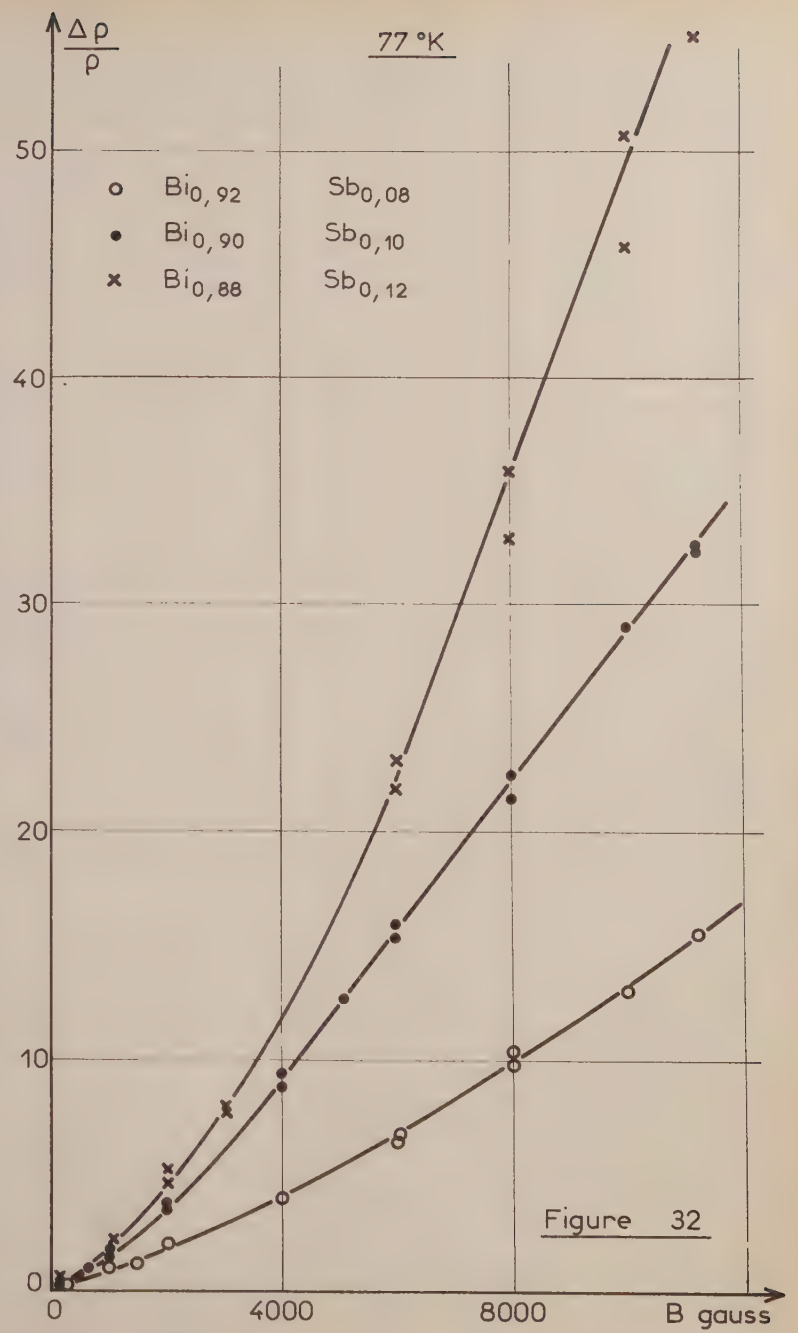


Figure 32

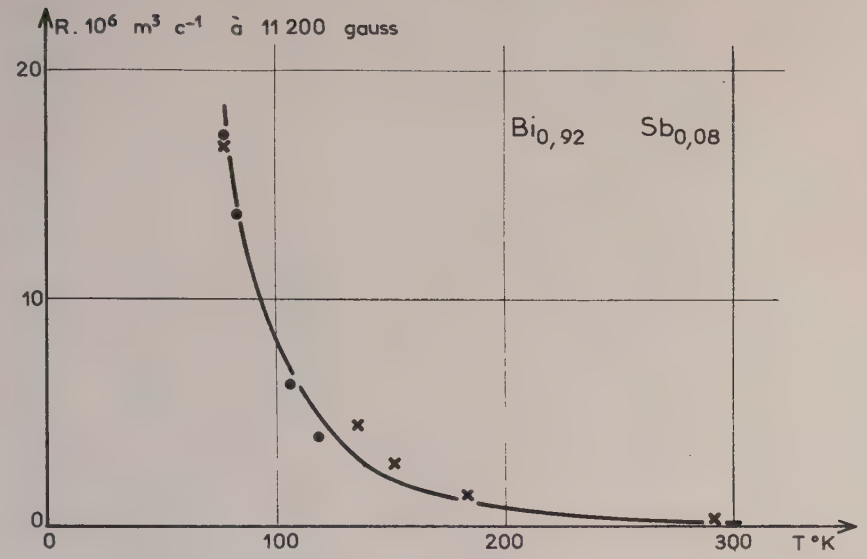


Figure 33

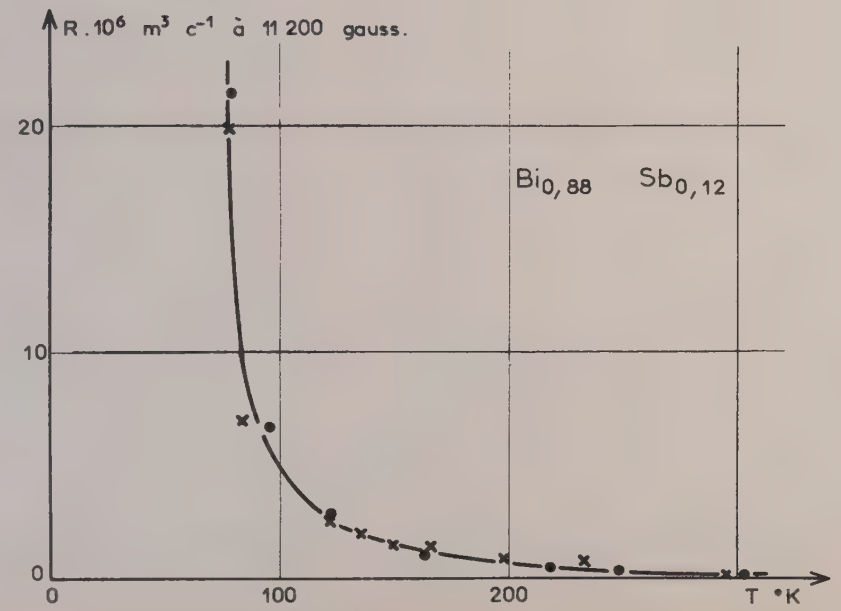


Figure 35

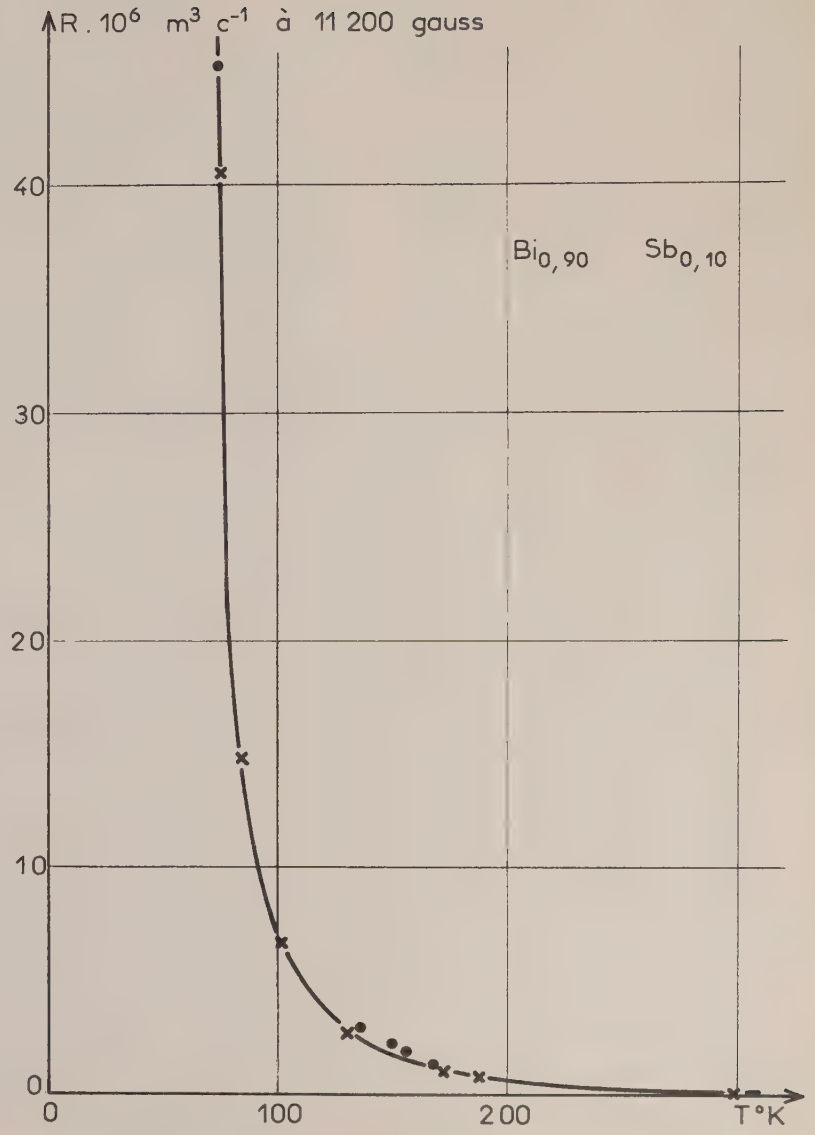


Figure 34

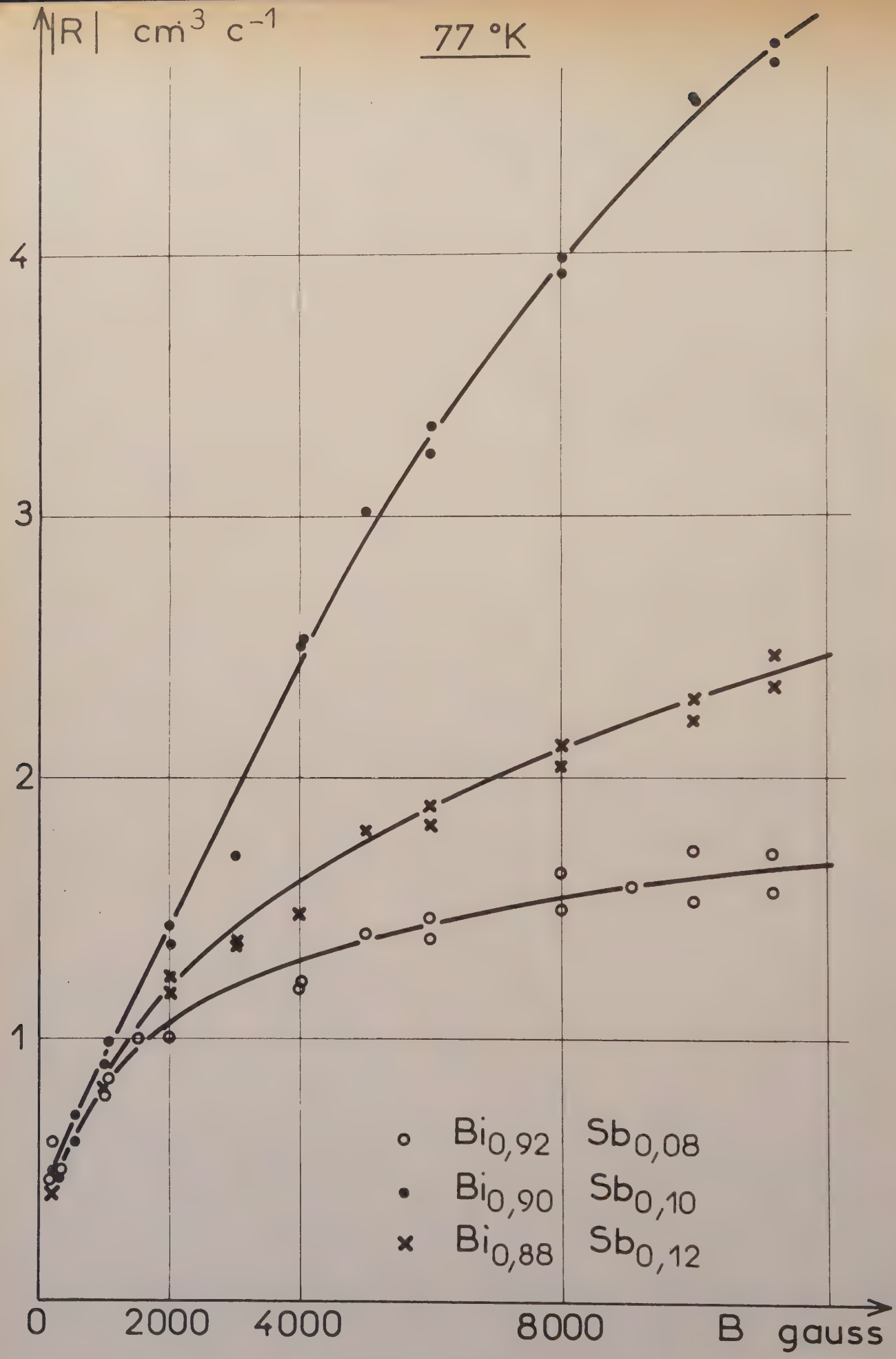

|R| cm³ c⁻¹
77 °K
4
3
2
1
0
2000
4000
8000
B gauss
Bi0,92 Sb0,08
Bi0,90 Sb0,10
Bi0,88 Sb0,12

Figure 36

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES ALLIAGES BiSb

IIIa - PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES A 77°K -

1°) Rappels théoriques

La théorie formelle de la conductivité en présence d'un champ magnétique H montre (40) que la mesure du coefficient de Hall R et de la conductivité σ_H en présence de champ permet de déterminer les composantes du tenseur de conductivité.

$$(1)\quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_H}{1 + (R\sigma_H H)^2}$$

$$(2)\quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{R\sigma_H^2 H}{1 + (R\sigma_H H)^2}$$

(On suppose que la conductivité est isotrope dans le plan xOy et que le champ magnétique est parallèle à Oz).

Si l'on désigne par n_i la concentration (nombre par unité de volume) des porteurs de charges e_i, et si l'on admet que les surfaces d'énergie constante, dans l'espace réciproque, sont de révolution autour de l'axe Oz, on peut exprimer σ_{xx} et σ_{xy} sous la forme :

$$(3)\quad \sigma_{xx} = \sum_i \frac{\sigma_i}{1 + (\mu_i H)^2} = \sum_i \frac{n_i \mu_i e_i}{1 + (\mu_i H)^2}$$

$$(4)\quad \sigma_{xy} = \sum_i \frac{\mu_i \sigma_i H}{1 + (\mu_i H)^2} = \sum_i \frac{n_i \mu_i^2 e_i H}{1 + (\mu_i H)^2}$$

en désignant par μ_i la mobilité des porteurs de charge e_i (mobilité en l'absence de champ magnétique).

Si les surfaces d'énergie constante ne sont pas de révolution autour de Oz, mais si elles constituent une famille d'ellipsoïdes qui admet l'axe Oz comme axe de symétrie d'ordre égal ou supérieur à 2, on peut exprimer σ_{xx} et σ_{xy} sous la forme

$$(3') \quad \sigma_{xx} = \sum_i \frac{\sigma_i}{1 + \left(\frac{\mu_i}{A_i} H\right)^2} = \sum_i \frac{n_i \mu_i e_i}{1 + \left(\frac{\mu_i}{A_i} H\right)^2}$$

$$(4') \quad \sigma_{xy} = \sum_i \frac{n_i \left(\frac{\mu_i}{A_i}\right)^2 e_i H}{1 + \left(\frac{\mu_i}{A_i} H\right)^2}$$

où A_i est un coefficient lié à l'anisotropie de ces ellipsoïdes : si on désigne par μ_{ia} et μ_{ib} les mobilités correspondant aux axes principaux d'un ellipsoïde (dans un plan normal à l'axe Oz) :

$$A_i = \frac{\mu_i}{\sqrt{\mu_{ia}\,\mu_{ib}}} = \frac{1}{2} \frac{\mu_{ia} + \mu_{ib}}{\sqrt{\mu_{ia}\,\mu_{ib}}}$$

Ces équations peuvent encore s'écrire :

$$(3) \quad \sigma_{xx} = \sum_i \frac{n_i \mu_i e_i}{1 + (\mu_i H)^2} \qquad (3') \quad \sigma_{xx} = \sum_i \frac{n_i \mu_i e_i}{1 + \left(\frac{\mu_i H}{A_i}\right)^2}$$

$$(5) \quad H\sigma_{xy} = \sum_i \frac{n_i e_i}{1 + \left(\frac{1}{\mu_i H}\right)^2} \qquad (5') \quad H\sigma_{xy} = \sum_i \frac{n_i e_i}{1 + \left(\frac{A_i}{\mu_i H}\right)^2}$$

Chacune de ces sommes est formée de termes de la forme $\frac{a}{1+(bH)^2}$, dont la variation en fonction de H est représentée par une courbe de Lorentz, ou de la forme $\frac{c}{1+\left(\frac{1}{bH}\right)^2}$, dont la variation en fonction de $\frac{1}{H}$ est aussi représentée par une courbe de Lorentz.

Toutes les fois que l'expérience aura permis de déterminer σ_{xx} et $H\sigma_{xy}$, on sera donc amené à représenter ces deux grandeurs sous forme de séries (aussi limitées que possible, naturellement) de fonctions de Lorentz.

2°) Cas des alliages Bi Sb : approximations possibles

Lors de l'application de cette méthode aux alliages bismuth-antimoine, on voit tout de suite qu'il faudra envisager au moins trois termes dans chacune de ces séries, puisque le modèle électronique généralement admis pour ces alliages implique la coexistence des électrons de la bande de conduction et de deux sortes de trous (dits "lourds" et "légers") dans la bande de valence.

Soit n_{TL} la concentration des "trous lourds", de charge +e, et soit μ_{TL} leur mobilité. Dans la zone de Brillouin du bismuth, les surfaces d'énergie constante correspondant à ces trous sont de révolution autour de l'axe ternaire et l'on peut raisonnablement supposer qu'il en est de même pour les alliages pauvres en antimoine comme ceux que nous étudions : les formules (3) et (5) données précédemment leur sont donc applicables.

Mais en ce qui concerne les électrons et les trous "légers" (c'est-à-dire de faible masse effective), l'examen de la zone de Brillouin du bismuth montre que leurs surfaces d'énergie constante ne sont pas de révolution autour de l'axe ternaire, mais forment au contraire des ellipsoïdes allongés le long de chacun des axes binaires. Les formules (3) et (5) ne leur sont donc pas applicables. Il faut utiliser (3') et (5') qui, elles, sont applicables, puisque les familles d'ellipsoïdes admettent un axe de symétrie d'ordre 3.

Si nous désignons par n_e et $n_{t\ell}$ les concentrations des électrons et des trous légers, par μ_e et $\mu_{t\ell}$ leurs mobilités, et par A_e et $A_{t\ell}$ leurs "facteurs d'anisotropie", il vient :

$$\sigma_{xx} = e \left| \frac{n_{TL}\,\mu_{TL}}{1 + (\mu_{TL}H)^2} + \frac{n_{t\ell}\,\mu_{t\ell}}{1 + \left(\frac{\mu_{t\ell}H}{A_{t\ell}}\right)^2} + \frac{n_e\,|\mu_e|}{1 + \left(\frac{\mu_e H}{A_e}\right)^2} \right|$$

(les mobilités et les charges des électrons étant prises négatives)

$$H\,\sigma_{xy} = e \left| \frac{n_{TL}}{1 + \left(\frac{1}{\mu_{TL}H}\right)^2} + \frac{n_{t\ell}}{1 + \left(\frac{A_{t\ell}}{\mu_{t\ell}H}\right)^2} - \frac{n_e}{1 + \left(\frac{A_e}{\mu_e H}\right)^2} \right|$$

On peut simplifier encore en remarquant que la symétrie existant entre la bande de conduction et la bande de trous légers permet de supposer que les mobilités sont peu différentes. En première approximation on aura donc : $\mu_e = \mu_{t\ell}$ et $A_e = A_{t\ell} = A$

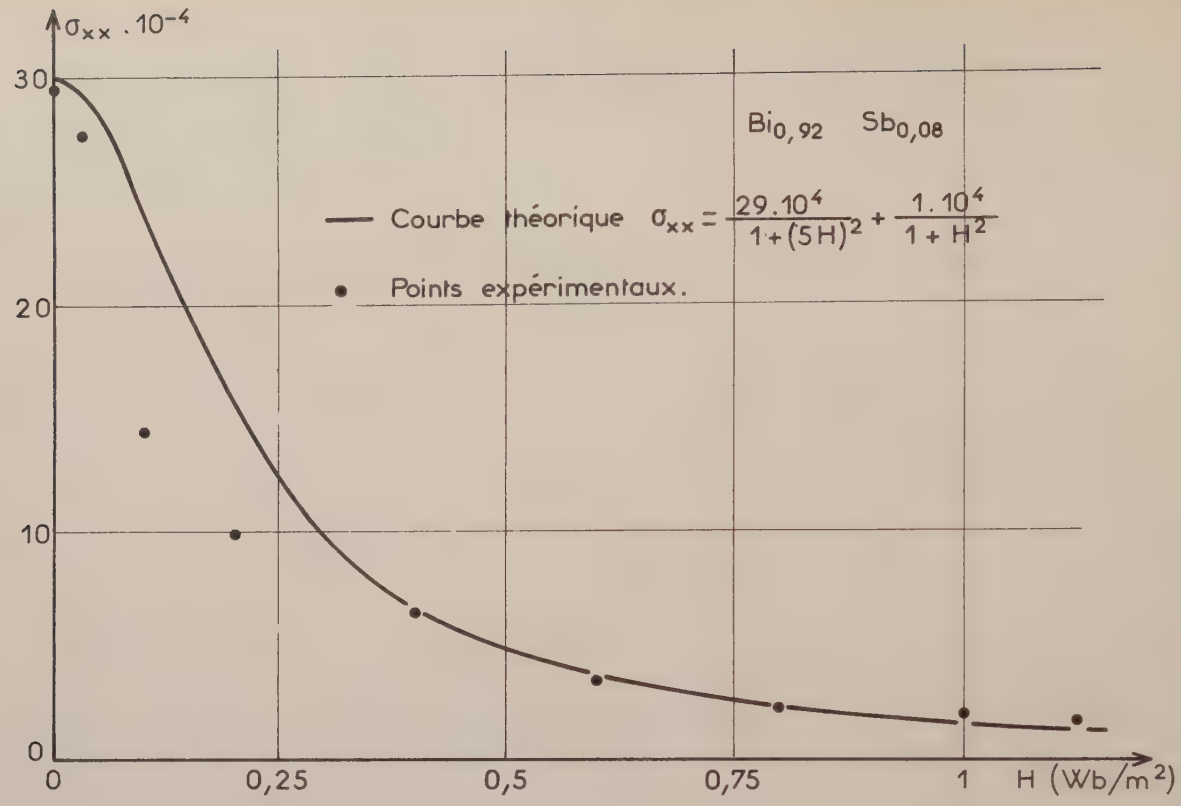


Figure 37

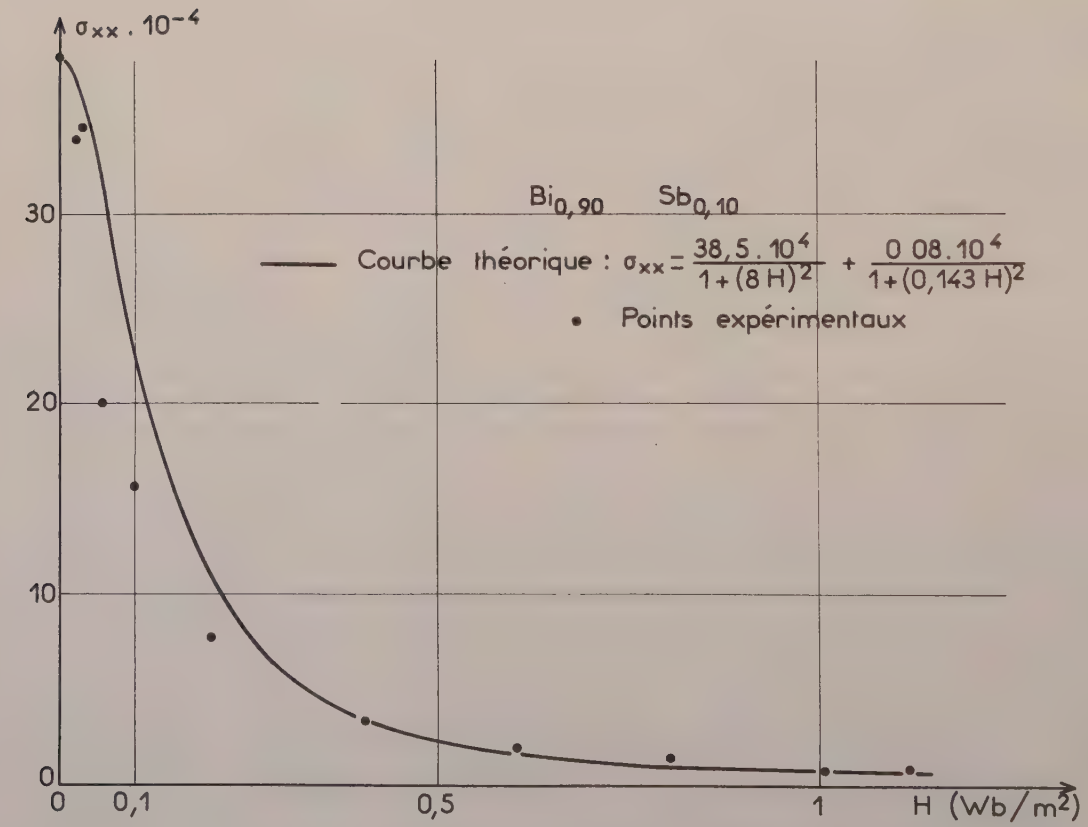


Figure 38

Il vient :

$$(6)\quad \sigma_{xx} = \left| \frac{(n_{t\ell} + n_e)\,|\mu_e|}{1 + \left(\frac{\mu_e H}{A}\right)^2} + \frac{n_{TL}\,\mu_{TL}}{1 + (\mu_{TL} H)^2} \right| e$$

$$(7) H\,\sigma_{xy} = \left| \frac{n_{TL}}{1 + \left(\frac{1}{H\mu_{TL}}\right)^2} - \frac{(n_e - n_{t\ell})}{1 + \left(\frac{A}{H\mu_e}\right)^2} \right| e$$

3°) Représentation de σ_{xx} et $H\,\sigma_{xy}$ par des sommes de lorentziennes

En pratique nous avons donc procédé de la manière suivante.

Nous avons mesuré, à 77°K, la résistivité ρ_1, et la magnétorésistance $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ en fonction du champ magnétique H. Cela permet de calculer $\sigma_H = \frac{1}{\rho_1 \left(1 + \frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}$ en fonction de H.

La valeur R du coefficient de Hall, également mesuré en fonction de H à 77°K, permet alors de calculer σ_{xx} et $H\,\sigma_{xy}$ à partir des formules (1) et(2).

Les valeurs expérimentales à 77°K de σ_{xx} et $H\,\sigma_{xy}$ sont portées, en fonction de H, sur les figures (37) (38) (39) (40) (41) (42) pour les alliages contenant respectivement 8, 10 et 12 % d'antimoine.

Il est possible de placer ces points expérimentaux de manière assez satisfaisante sur des courbes de la forme :

$$(8)\quad \sigma_{xx} = \frac{a}{1 + (bH)^2} + \frac{b'c'}{1 + (b'H)^2}$$

$$(9)\quad H\sigma_{xy} = \frac{-c}{1 + \left(\frac{1}{bH}\right)^2} + \frac{c'}{1 + \left(\frac{1}{b'H}\right)^2}$$

en choisissant convenablement les paramètres a, b, c, c', b' pour chacun des alliages. C'est ce que montrent les figures (37) (38) (39) (40) (41) (42). Les meilleures valeurs obtenues pour ces paramètres sont rassemblées dans le tableau V ci-dessous :

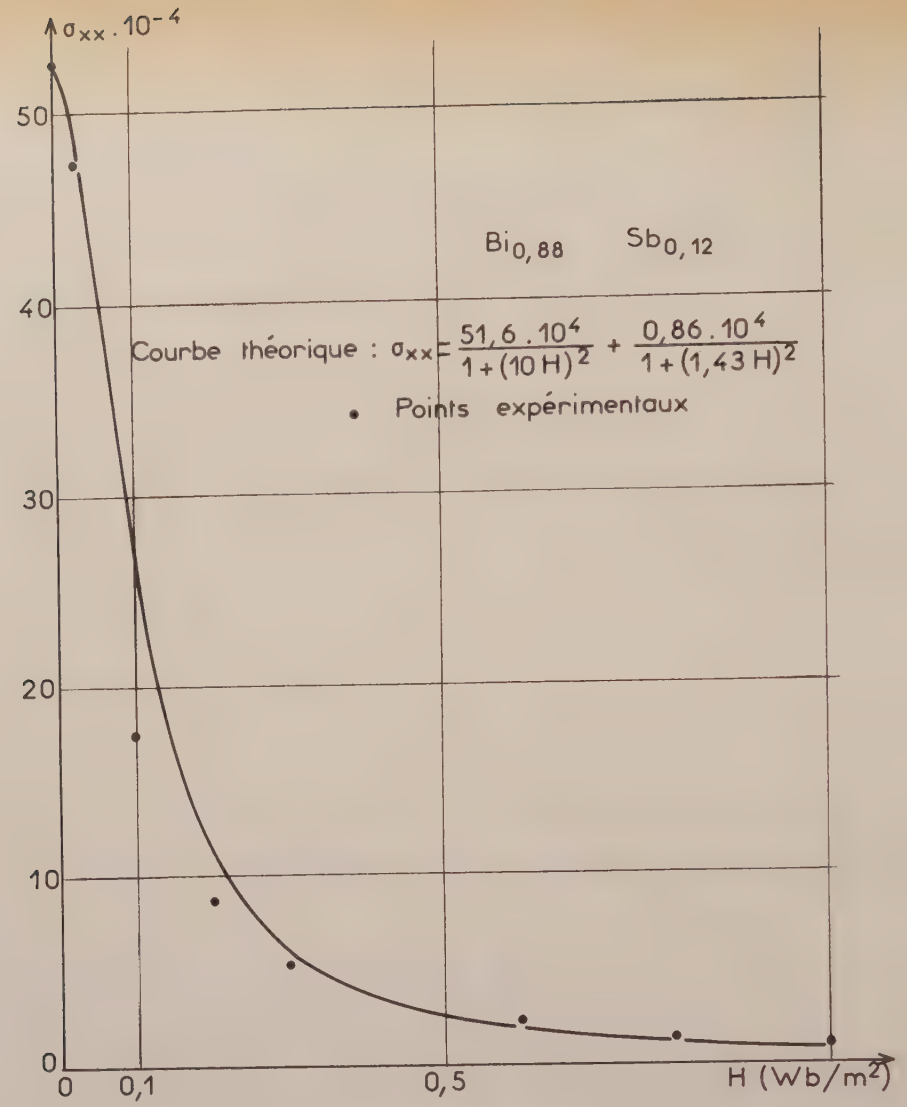
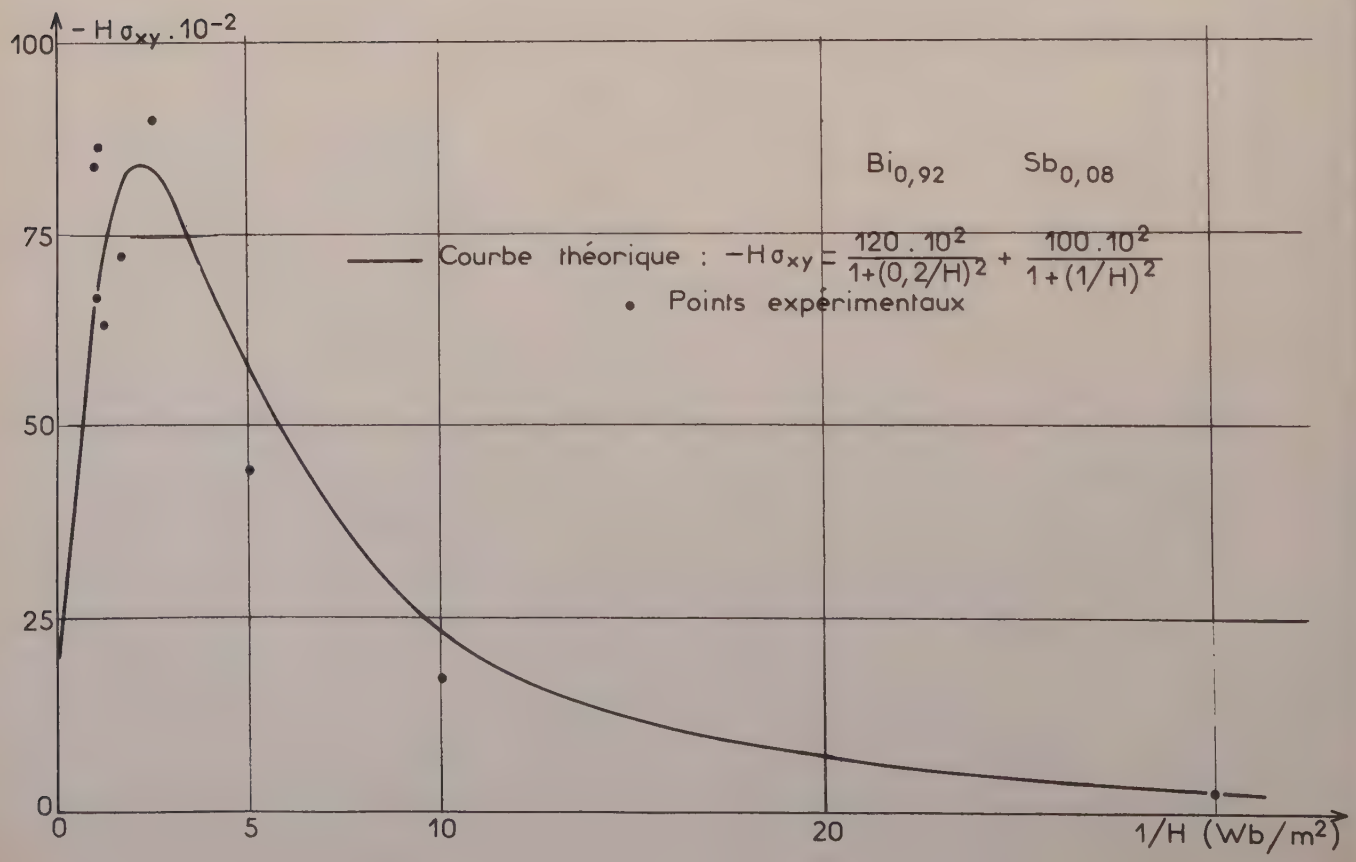

σxx . 10⁻⁴
50
40
30
20
10
0
0
0,1
0,5
H (Wb/m²)
Bi0,88 Sb0,12
Courbe théorique : σxx = 51,6 . 10⁴ / 1+(10 H)² + 0,86 . 10⁴ / 1+(1,43 H)²
Points expérimentaux

Figure 39


- H σxy . 10⁻²
100
75
50
25
0
0
5
10
20
1/H (Wb/m²)
Bi0,92 Sb0,08
Courbe théorique : -H σxy = 120 . 10² / 1+(0,2/H)² + 100 . 10² / 1+(1/H)²
Points expérimentaux

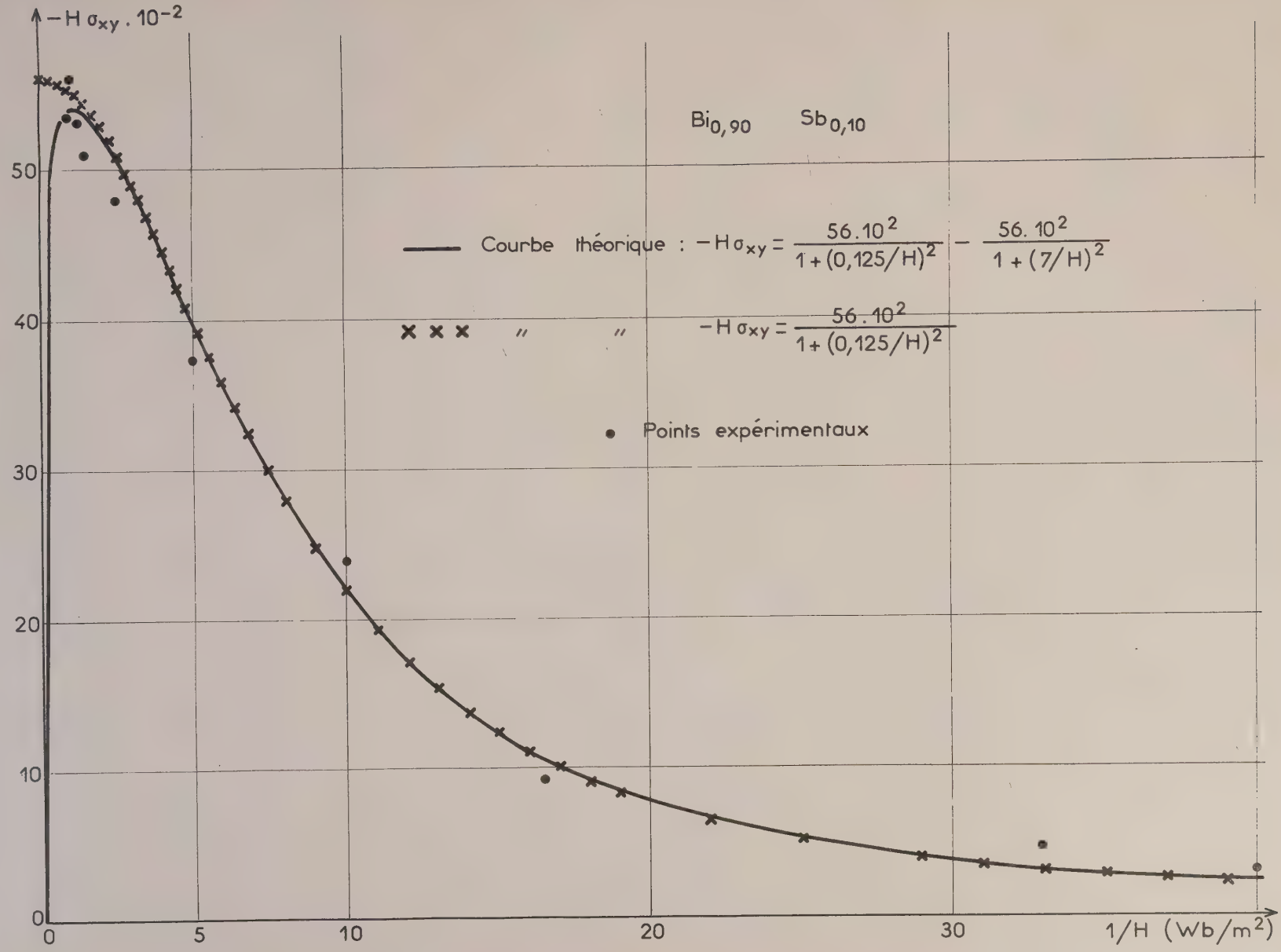

$-H\,\sigma_{xy}\,.\,10^{-2}$
$Bi_{0,90}$ $Sb_{0,10}$
Courbe théorique : $-H\sigma_{xy} = \frac{56.10^2}{1+(0,125/H)^2} - \frac{56.10^2}{1+(7/H)^2}$
× × × " " $-H\sigma_{xy} = \frac{56.10^2}{1+(0,125/H)^2}$
Points expérimentaux
0
10
20
30
40
50
0
5
10
20
30
1/H (Wb/m²)

Figure 41

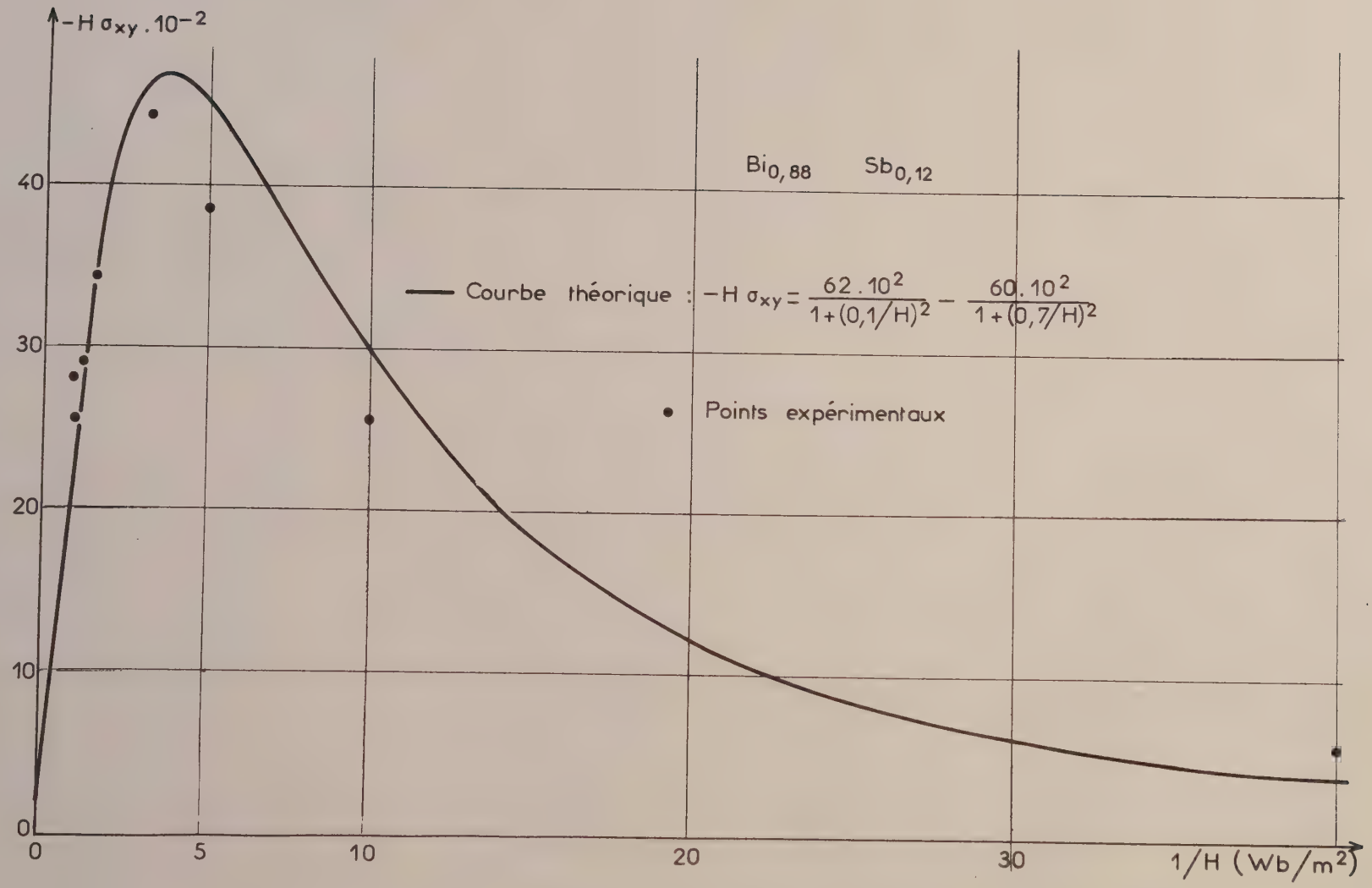

$-H\,\sigma_{xy}\,.\,10^{-2}$
$Bi_{0,88}$ $Sb_{0,12}$
Courbe théorique : $-H\,\sigma_{xy} = \frac{62.10^2}{1+(0,1/H)^2} - \frac{60.10^2}{1+(0,7/H)^2}$
Points expérimentaux
40
30
20
10
0
0
5
10
20
30
1/H (Wb/m²)

Figure 42

TABLEAU V

Valeurs en MKSA

	a	b	c	c'	b'	b'c'
$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$	29.10^4	5	$1,2.10^4$	1.10^4	1	1.10^4
$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$	$38,5.10^4$	8	$0,56.10^4$	$(0,56.10^4)$	(0,143)	$(0,08.10^4)$
$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$	$51,6.10^4$	10	$0,62.10^4$	$0,6.10^4$	1,43	$0,86.10^4$

Remarques

a) on observe que l'on a, à peu près, c=c' pour les trois alliages.

b) dans le cas de l'alliage à 10 % d'antimoine les paramètres c' et b' ne sont pas vraiment nécessaires pour représenter les variations de σ_{xx} et de H σ_{xy} en fonction du champ. On pourrait aussi bien s'en passer car les termes correspondants, $\frac{b'c'}{1+b'^2H^2}$ et $\frac{c'}{1+(\frac{1}{b'H})^2}$ sont pratiquement toujours négligeables devant $\frac{a}{1+b^2H^2}$ et $\frac{c}{1+(\frac{1}{bH})^2}$ respectivement. Nous avons cependant conservé ces termes pous des raisons purement théoriques, comme on le verra plus loin.

4°) Interprétation

Nous commencerons par ne faire aucune hypothèse sur la validité des formules (6) et (7), et considèrerons d'abord les équations (8) et (9) comme des équations empiriques fournies par l'expérience. On peut faire les remarques suivantes :

1) Quand $H \to 0$ $\quad \sigma_{xy} \to 0$

$$\sigma_{xx} \to a + b'c'$$

Or la limite de σ_{xx} pour H nul est la conductivité σ_o en l'absence de champ magnétique. On a donc :

$$a + b'c' = \sigma_o = e \sum_i n_i \mu_i$$

et avec les notations que nous avons définies

$$(10) \qquad a + b'c' = e \left| n_{TL}\, \mu_{TL} + n_{t\ell}\ \ \mu_{t\ell} + n_e\ \ |\mu_e| \right|$$

2) Quand $H \to \infty$

$$\sigma_{xx} \to 0$$

$$H\, \sigma_{xy} \to c' - c$$

Or les formules (5) et (5') montrent que dans ce cas $H\, \sigma_{xy}$ tend toujours vers $\sum_i n_i\, e_i$.

Nous pouvons donc écrire :

$$(11) \qquad c' - c = e\,(n_{TL} + n_{t\ell} - n_e)$$

Les équations (10) et (11) sont valables indépendamment de toute hypothèse sur la forme des surfaces d'énergie constante des trois types de porteur de charge.

Si nous faisons maintenant l'hypothèse (d'ailleurs raisonnable) que les électrons et les trous légers ont des mobilités voisines, nous posons $\mu_{t\ell} = |\mu_e|$, et l'équation (10) devient

$$(10\ a) \qquad a + b'c' = e \left| n_{TL}\, \mu_{TL} + (n_e + n_{t\ell})\ |\mu_e| \right|$$

Comme les formules (8) et (9) montrent que les paramètres a, b, et c sont associés, et que de même b' et c' sont associés, il est logique de faire correspondre l'un des groupes de paramètres aux trous lourds, et l'autre groupe à l'ensemble des électrons et des trous légers. Les électrons étant en principe plus nombreux que les trous légers (puisque, si la semi-conductivité est purement intrinsèque, on a $n_e = n_{TL} + n_{t\ell}$), le terme $n_{t\ell} - n_e$ doit être négatif. D'où la correspondance :

$$(12) \qquad a = e\ |\mu_e|\ (n_e + n_{t\ell})$$

$$(13) \qquad c = e\,(n_e - n_{t\ell})$$

$$(14) \qquad b'c' = e\, n_{TL}\, \mu_{TL}$$

$$(15) \qquad c' = e\, n_{TL}$$

et en combinant (14) et (15)

$$(14') \qquad b' = \mu_{TL}$$

Nous avions précédemment observé que dans tous les cas les valeurs de c et de c' étaient voisines. La raison en apparaît clairement, puisque, si l'alliage ne contient ni donneurs ni accepteurs d'électrons (semi-conducteur intrinsèque), on doit avoir, $n_e = n_{TL} + n_{t\ell}$, et donc, d'après (13) et (14), $c - c' = 0$.

On voit d'ailleurs que la différence $\frac{c - c'}{e}$ représente l'excès d'électrons. Cet excès est donc calculable, et nous avons réuni dans le tableau VI les valeurs obtenues pour les alliages à 8 % et 12 % d'antimoine.

Ces valeurs sont très faibles et peuvent aisément s'expliquer par la présence de quelques atomes donneurs (de l'ordre de 1 pour 10^6 atomes de bismuth) dans les produits qui ont servi à fabriquer les alliages.

En ce qui concerne l'échantillon $Bi_{0,90}Sb_{0,10}$ il n'est pas possible de déterminer l'excédent ou le déficit électronique puisque, comme nous l'avons déjà noté, les paramètres b' et c' ne sont pas vraiment nécessaires pour représenter les variations de σ_{xx} et $H\,\sigma_{xy}$: nous les avons conservés pour des raisons théoriques, en choisissant précisément c' = c.

L'équation (15) permet immédiatement d'obtenir le nombre de trous lourds. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau VII.

TABLEAU VI

	excès d'électrons (par m^3)
$Bi_{0,92}\ Sb_{0,08}$	$1,25.10^{22}$
$Bi_{0,88}\ Sb_{0,12}$	$0,125.10^{22}$

Il vient en identifiant (6) et (8) ainsi que (7) et (9) :

$$(16) \qquad b = \frac{|\mu_e|}{A}$$

Les équations (12), (13) et (16) nous permettent alors de déterminer complètement n_e, $n_{t\ell}$ et $|\mu_e|$. Le tableau VII ci-dessous rassemble les valeurs obtenues.

TABLEAU VII

	$10^{-22}\ n_e$ (par m^3)	$10^{-22}\ n_{t\ell}$ (par m^3)	$10^{-22} n_{TL}$ (par m^3)	$\frac{\lvert\mu_e\rvert}{A} = \frac{\mu_{t\ell}}{A}$ ($m^2/V.s$)	μ_{TL} ($m^2/V.s$)
$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$	$\frac{18,1}{A} + 3,75$	$\frac{18,1}{A} - 3,75$	6,25	5	1
$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$	$\frac{15}{A} + 1,75$	$\frac{15}{A} - 1,75$	3,5	8	(0,143)
$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$	$\frac{16,1}{A} + 1,95$	$\frac{16,1}{A} - 1,95$	3,75	10	1,43

Remarque :

Le nombre des trous lourds dans l'alliage à 10 % d'antimoine ne peut pas réellement être déterminé, puisque, comme nous l'avons déjà noté, les paramètres b' et c' ne sont pas nécessaires pour rendre compte des données expérimentales. Nous avons cependant fait apparaître ces paramètres pour des raisons théoriques : ces trous étant présents à la fois dans $Bi_{0,92}Sb_{0,08}$ et dans $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$, il n'y a aucune raison pour qu'ils soient absents de l'alliage à 10 % d'antimoine. Leur nombre a été ajusté de manière à ce que l'on ait $n_{TL} = n_e - n_{t\ell}$. On obtient alors pour la mobilité μ_{TL} une valeur anormalement faible, qui explique pourquoi ces trous sont "invisibles". Il reste naturellement à rendre compte de cette si faible mobilité. Peut-être une impureté particulière en est-elle la cause ?

Valeur du "facteur d'anisotropie" A

Les valeurs de n_e, $n_{t\ell}$ et μ_e qui viennent d'être obtenues dépendent du "facteur d'anisotropie" A, qui est comme nous l'avons vu donné par l'expression :

$$A = \frac{1}{2}\ \frac{\mu_a + \mu_b}{\sqrt{\mu_a\ \mu_b}} = \frac{1}{2}\ \left(\sqrt{\frac{\mu_a}{\mu_b}} + \sqrt{\frac{\mu_b}{\mu_a}}\right.$$

où μ_a et μ_b sont les mobilités des électrons dans un plan normal à l'axe ternaire ; ces mobilités correspondent aux axes principaux des surfaces d'énergie constante.

Les valeurs de μ_a et μ_b ont été déterminées par Abeles et Meiboom (9) pour le bismuth pur : ces auteurs obtiennent $\mu_a/\mu_b = 39,8$, ce qui donne

$A = 3,24$.

Mais il est extrêmement vraisemblable que ce facteur A, dans le cas des alliages BiSb, dépende de leur composition.

D'ailleurs Rönnlund et ses collaborateurs (15) ont trouvé, à la suite de leur étude des coefficients galvanomagnétiques à 4,2°K en champ magnétique faible :

$\mu_a/\mu_b = 32,4$ pour $Bi_{0,95}\ Sb_{0,05}$

$\mu_a/\mu_b = 480$ pour $Bi_{0,88}\ Sb_{0,12}$

ce qui donne respectivement $A = 2,93$ et $A = 11$.

Cette dernière valeur paraît cependant anormalement élevée par rapport à celle du bismuth pur, et nous pensons que A est vraisemblablement compris entre 2 et 4.

On voit alors que les mobilités μ_e sont 10 à 40 fois plus grandes que les mobilités des trous lourds.

Le tableau VIII donne les valeurs de n_e et $n_{t\ell}$ obtenues pour A=2,3 et 4.

TABLEAU VIII

Valeurs de n_e et $n_{t\ell}$ (par m^3)

	A = 2		A = 3		A = 4	
	$10^{-22} n_e$	$10^{-22} n_{t\ell}$	$10^{-22} n_e$	$10^{-22} n_{t\ell}$	$10^{-22} n_e$	$10^{-22} n_{t\ell}$
$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$	12,8	5,3	9,8	2,3	8,3	0,8
$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$	9,25	5,75	6,75	3,25	5,5	2,0
$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$	10,0	6,10	7,3	3,4	6,0	2,1

5°) Conclusion

Si l'on excepte la mobilité anormalement faible des trous lourds dans l'alliage $Bi_{0,90}Sb_{0,10}$ (voir remarque ci-dessus), l'ensemble de l'interprétation présentée ici paraît satisfaisant. Les nombres d'électrons et de trous sont raisonnables, comparés par exemple aux nombres trouvés par Rönnlund et collaborateurs (15) à 4°K ($n_e = n_t = 4,2.10^{22}$ pour $Bi_{0,95}Sb_{0,05}$

et $n_e = n_t = 1{,}4.10^{22}$ pour $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$) ou par Yazaki et Abe (28) à 77°K ($n_e = 9.10^{22}$ à 16.10^{22}). Le bilan montre qu'il existe sans doute dans tous les échantillons un très léger excès d'électrons (voir tableau VI) ces excédents sont attribuables aux impuretés inévitablement présentes dans les produits utilisés pour préparer ces alliages.

Le nombre de trous "lourds" diminue quand le taux d'antimoine augmente, ce qui montre que l'excitation se fait préférentiellement à partir de la bande de trous "légers". Cette évolution est conforme au modèle généralement admis pour ces alliages (17), la bande de trous "lourds" s'éloignant de la bande de conduction au fur et à mesure que le taux d'antimoine augmente.

Enfin les mobilités obtenues sont d'un ordre de grandeur raisonnable, beaucoup plus faibles évidemment que celles trouvées à 4,2°K par Rönnlund et ses collaborateurs (15), aussi bien en ce qui concerne les électrons que les trous lourds, comme le montre le tableau ci-dessous.

Mobilités trouvées par Rönnlund(15)
à 4,2°K (unités MKS)

		$Bi_{0,95}Sb_{0,05}$	$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$
électrons	μ_a	281	430
	μ_b	9	0,9
trous	μ_{TL}	13,5	35

IIIb - VARIATION THERMIQUE DE LA MAGNETORESISTANCE A 11 200 GAUSS -

L'effet Hall et la magnétorésistance des échantillons ont été étudiés, dans un champ de 11 200 gauss, entre 77°K et 300°K. On a également mesuré la résistivité ρ_1 dans le même domaine de température.

La théorie formelle de la conductivité en présence de champ magnétique donne pour la magnétorésistance l'expression suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma_o}{\sigma_H} - 1$$

avec $$\sigma_H = \frac{\sigma^2_{xx} + \sigma^2_{xy}}{\sigma_{xx}}$$

Le rapport $\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} = RH\,\sigma_H$ est en pratique toujours petit, comme le montre le tableau IX construit à partir des valeurs expérimentales de R, $\frac{\Delta\rho}{\rho}$, dans un champ de 11 200 gauss.

On voit donc que $\frac{\sigma^2_{xy}}{\sigma^2_{xx}} = R^2H^2\sigma_H{}^2$ est toujours petit devant l'unité, et généralement négligeable au-dessus de 100°K.

Dans ces conditions on peut écrire :

$$\sigma_{xx} \# \sigma_H = \frac{\sigma_o}{1 + \frac{\Delta\rho}{\rho}}$$

Les valeurs que nous avons obtenues pour n_e, $n_{t\ell}$, n_{TL}, μ_e, μ_{TL} à 77°K permettent de calculer la fraction de la conductivité σ_o due aux trous lourds et celle due aux électrons et aux trous légers : on constate que σ_o provient essentiellement des électrons et des trous légers. Cela tient surtout à la valeur élevée du rapport des mobilités. On peut raisonnablement admettre que ce rapport μ_e/μ_{TL} reste toujours grand, quelle que soit la température, de sorte que, à toute température:

(17) $$\sigma_o \# e\,(n_e + n_{t\ell})\,|\mu_e|$$

(18) d'où $$\sigma_{xx} \# \frac{e(n_e + n_{t\ell})|\mu_e|}{1 + \frac{\Delta\rho}{\rho}}$$

Nous avons également vu que, à 77°K, σ_{xx} peut être représenté par l'équation (6) :

(6) $$\sigma_{xx} = \frac{e(n_{t\ell} + n_e)|\mu_e|}{1 + (\frac{\mu_e}{A}H)^2} + \frac{e\,n_{TL}\,\mu_{TL}}{1 + (\mu_{TL}H)^2}$$

T(°K)	σ_o x 10^{-6} (Ω^{-1} m^{-1}) (valeur exp.)	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	R(x 10^6) (m^3 c^{-1}) (valeur exp.)	σ_H(x10^{-4}) (Ω^{-1} m^{-1})	RH σ_H (M K S A)	(RH σ_H)^2 (M K S A)	
77	0,3	18	17	1,6	0,3	0,09	$Bi_{0,92}$ $Sb_{0,08}$ à 11 200 gauss
100	0,385	9	9,5	3,85	0,41	0,17	
200	0,455	1,3	1	20	0,22	0,05	
300	0,417	0,2	0,3	35	0,12	0,014	
77	0,39	35	45	1,08	0,54	0,29	$Bi_{0,90}$ $Sb_{0,10}$ à 11 200 gauss
100	0,36	8,5	7	3,8	0,3	0,09	
200	0,385	1,3	0,6	16,7	0,11	0,012	
300	0,5	0,2	0,1	41,6	0,047	0,002	
77	0,525	40 à 60	23	0,88 à 1,3	0,2 à 0,3	0,04 à 0,09	$Bi_{0,88}$ $Sb_{0,12}$ à 11 200 gauss
100	0,67	7	5	8,4	0,47	0,22	
200	0,625	1	0,7	31	0,24	0,06	
300	0,5	0,2	0,1	41,6	0,047	0,002	

TABLEAU IX

Valeurs de $|\mu_e|$ (MKSA)

TABLEAUX X

T (°K)	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	$\frac{|\mu_e|}{A}$
77	18	3,8
84	12,8	3,2
106	9,4	2,74
118	6,5	2,27
138	5,3	2,05
150	3,55	1,68
183	1,8	1,2
295	0,2?	0,4?

$Bi_{0,92}\ Sb_{0,08}$

T (°K)	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	$\frac{|\mu_e|}{A}$
77	35	5,3
85	15,3	3,5
100	8,3	2,57
130	5	2
136	4,2	1,83
150	3,4	1,64
156	3,0	1,54
169	2,4	1,37
174	1,7	1,165
188	2	1,265
300	0,2?	0,4?

$Bi_{0,90}\ Sb_{0,10}$

T (°K)	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	$\frac{|\mu_e|}{A}$
77	40-60	5,6 à 6,9
83	11	2,96
90	7	2,36
95	20,3	4,02
110	7	2,36
120	3,8	1,74
121	9,1	2,69
122	6,3	2,24
135	3,9	1,76
136	2,8	1,49
145	2,3	1,35
163	3,2	1,6
166	1,6	1,13
198	0,8	0,8
218	1	0,9
231	0,4	0,56
248	0,6	0,7
300	0,2?	0,4?

$Bi_{0,88}\ Sb_{0,12}$

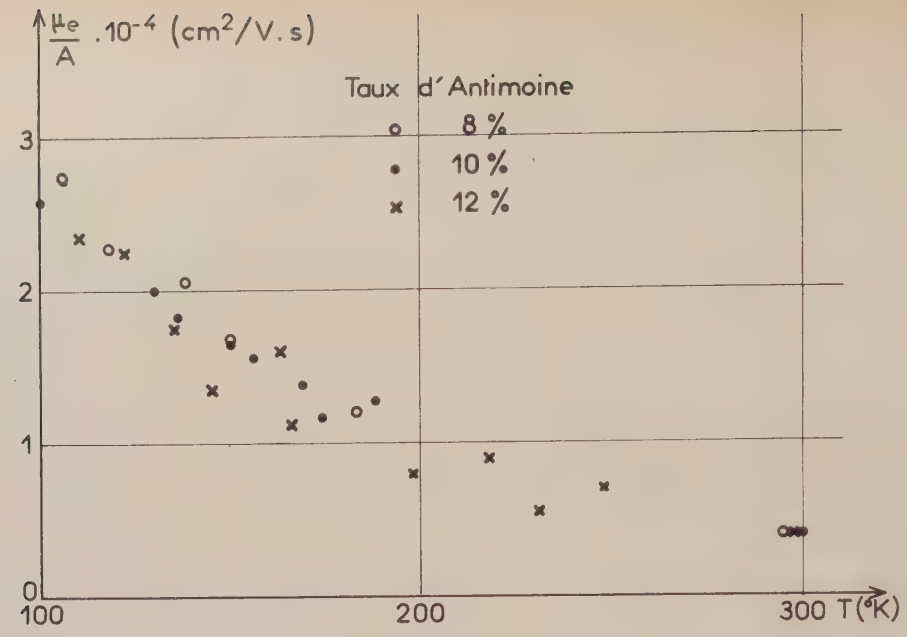


Figure 43

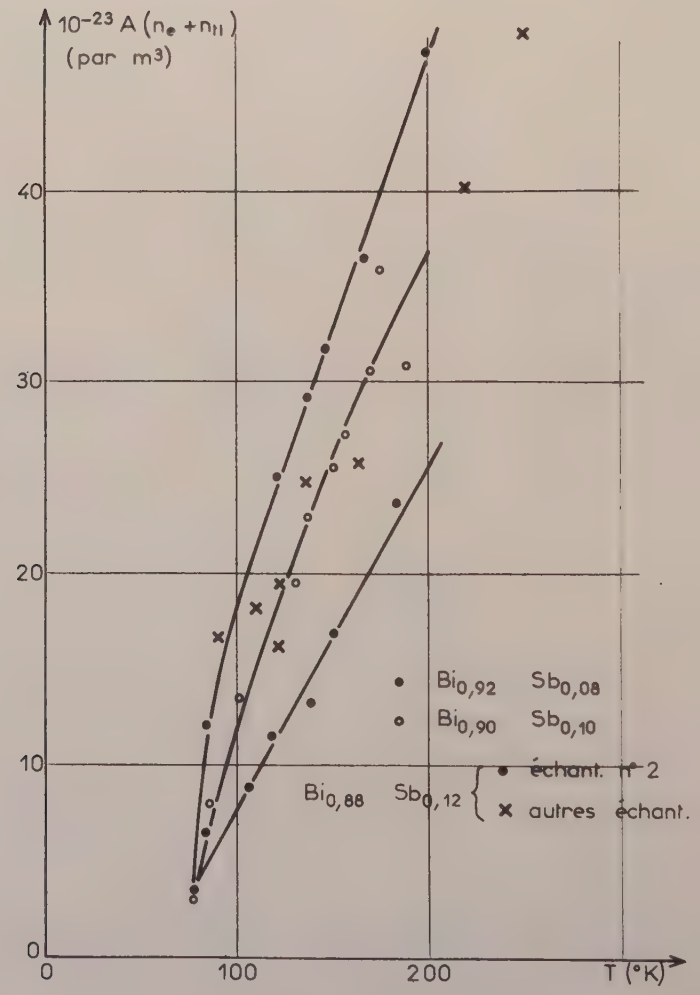


Figure 44

Nous venons de montrer que le numérateur du premier terme est au moins 10 à 40 fois plus grand que celui du second. Mais dans un champ de 11 200 gauss, le dénominateur du premier terme est 15 à 80 fois plus grand que celui du second, de sorte que les deux termes sont du même ordre de grandeur à 77°K.

Mais, si cette expression (6) reste valable à plus haute température, on voit que le premier terme devient très vite prépondérant quand la température s'élève : nous avons en effet déjà noté que le rapport μ_e/μ_{TL} reste grand, quelle que soit la température. Au contraire, μ_e et μ_{TL} diminuent en valeur absolue de sorte que les deux dénominateurs tendent vers l'unité.

On peut donc écrire, dans la mesure où (6) reste valable au-dessus de 77°K :

$$(19) \qquad \sigma_{xx} \# \frac{e\,(n_e + n_{t\ell})\,|\mu_e|}{1 + \left(\frac{\mu_e}{A} H\right)^2} \qquad (H = 11\,200 \text{ gauss})$$

La comparaison de (18) et (19) montre alors que

$$(20) \qquad \frac{\Delta \rho}{\rho} \# \left(\frac{\mu_e}{A} H\right)^2 \qquad (H = 11\,200 \text{ gauss})$$

Les valeurs de μ_e/A peuvent donc être calculées, en fonction de la température, à partir des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta \rho}{\rho}$.

Les valeurs de μ_e obtenues à 77°K sont un peu plus faibles que celles que nous avions précédemment calculées, ce qui n'est pas surprenant puisque nous avons négligé ici le second terme de (6).

Mais on vérifie que μ_e diminue rapidement quand T augmente, de sorte que $1 + (\mu_e H/A)^2$ tend vers l'unité, et que le second terme de (6) devient de plus en plus négligeable devant le premier.

Les valeurs de μ_e obtenues à plus haute température et rassemblées dans les tableaux X ci-dessus sont donc sans doute d'assez bonnes approximations. La variation thermique de μ_e est représentée sur la figure 43. On voit que μ_e dépend surtout de la température, et, à une température donnée, dépend peu du taux d'antimoine.

Connaissant $\frac{\mu_e}{A}$, nous pouvons déterminer $A(n_e + n_{t\ell})$ grâce à l'équation (17), à partir des valeurs expérimentales de σ_o. On peut également en tirer la variation de $\log (n_e + n_{t\ell})$ en fonction de 1/T. Les tableaux XI réunissent les résultats obtenus.

La figure (44) représente la variation de $A(n_e + n_{t\ell})$ en fonction de la température : on observe, naturellement, une croissance très rapide. Mais il est à première vue surprenant de constater que le nombre de porteurs de charges $n_e + n_{t\ell}$ qui est pratiquement le même à 77°K pour les trois échantillons, est, à température plus élevée, une fonction croissance du taux d'an-

T(°K)	$\frac{10^3}{A}$	$\frac{\lvert\mu_e\rvert}{T}$ (MKSA)	$10^{-6}\ \sigma_o$ ($\Omega^{-1}\ m^{-1}$)	$10^{-23} A(n_e + n_{t\ell})$ (par m^3)	$\log(10^{-23})(n_e + n_{t\ell})A$
84	11,9	3,2	0,33	6,45	0,8
106	9,44	2,74	0,385	8,8	0,95
118	8,48	2,27	0,417	11,5	1,06
138	7,25	2,05	0,435	13,25	1,12
150	6,67	1,68	0,455	16,9	1,23
183	5,47	1,2	0,455	23,7	1,375
295	3,39	0,4?	0,417	65,2?	1,815?
			$Bi_{0,92}\ Sb_{0,08}$		
85	11,8	3,5	0,445	7,95	0,9
100	10	2,57	0,555	13,5	1,13
130	7,7	2	0,625	19,5	1,29
136	7,35	1,83	0,67	22,9	1,36
150	6,66	1,64	0,67	25,5	1,405
156	6,4	1,54	0,67	27,2	1,435
169	5,92	1,37	0,67	30,6	1,485
174	5,75	1,165	0,67	35,9	1,555
188	5,32	1,265	0,625	30,9	1,49
300	3,33	0,4?	0,5	78?	1,89?
			$Bi_{0,90}\ Sb_{0,10}$		

TABLEAUX XI

T (°K)	$\frac{10^3}{A}$	$\frac{\lvert\mu_e\rvert}{T}$ (MKSA)	$10^{-6}\ \sigma_o$ ($\Omega^{-1}\ m^{-1}$)	$10^{-23} A(n_e + n_{t\ell})$ (par m^3)	$\log(10^{-23})(n_e + n_{t\ell})A$
83	12	2,96 *	0,575	12,1 *	1,08 *
90	11,1	2,36	0,625	16,55	1,22
95	10,5	4,02	0,645	10	1
110	9,1	2,36	0,685	18,15	1,26
120	8,35	1,74 *	0,695	25 *	1,4 *
121	8,3	2,69	0,695	16,15	1,21
122	8,2	2,24	0,695	19,4	1,29
135	7,4	1,76	0,695	24,7	1,39
136	7,35	1,49 *	0,695	29,15*	1,465*
145	6,9	1,35 *	0,685	31,7 *	1,5 *
163	6,15	1,6	0,66	25,7	1,41
166	6,03	1,13 *	0,66	36,45*	1,56 *
198	5,05	0,8 *	0,606	47,35*	1,675*
218	4,6	0,9	0,58	40,2	1,605
231	4,33	0,56 *	0,56	62,5 *	1,795*
248	4,03	0,7	0,54	48,2	1,685
300	3,33	0,4? *	0,49	76,5?*	1,885?*
$Bi_{0,88}\ Sb_{0,12}$					

TABLEAU XI (suite)

N.B. Certaines valeurs de $\Delta\rho/\rho$ sont notablement plus faibles que les autres. Elles ont toutes été obtenues à partir d'un même échantillon (n°2). Le signe * signale les valeurs de μ_e et les valeurs de $n_e + n_{t\ell}$ qui en résultent.

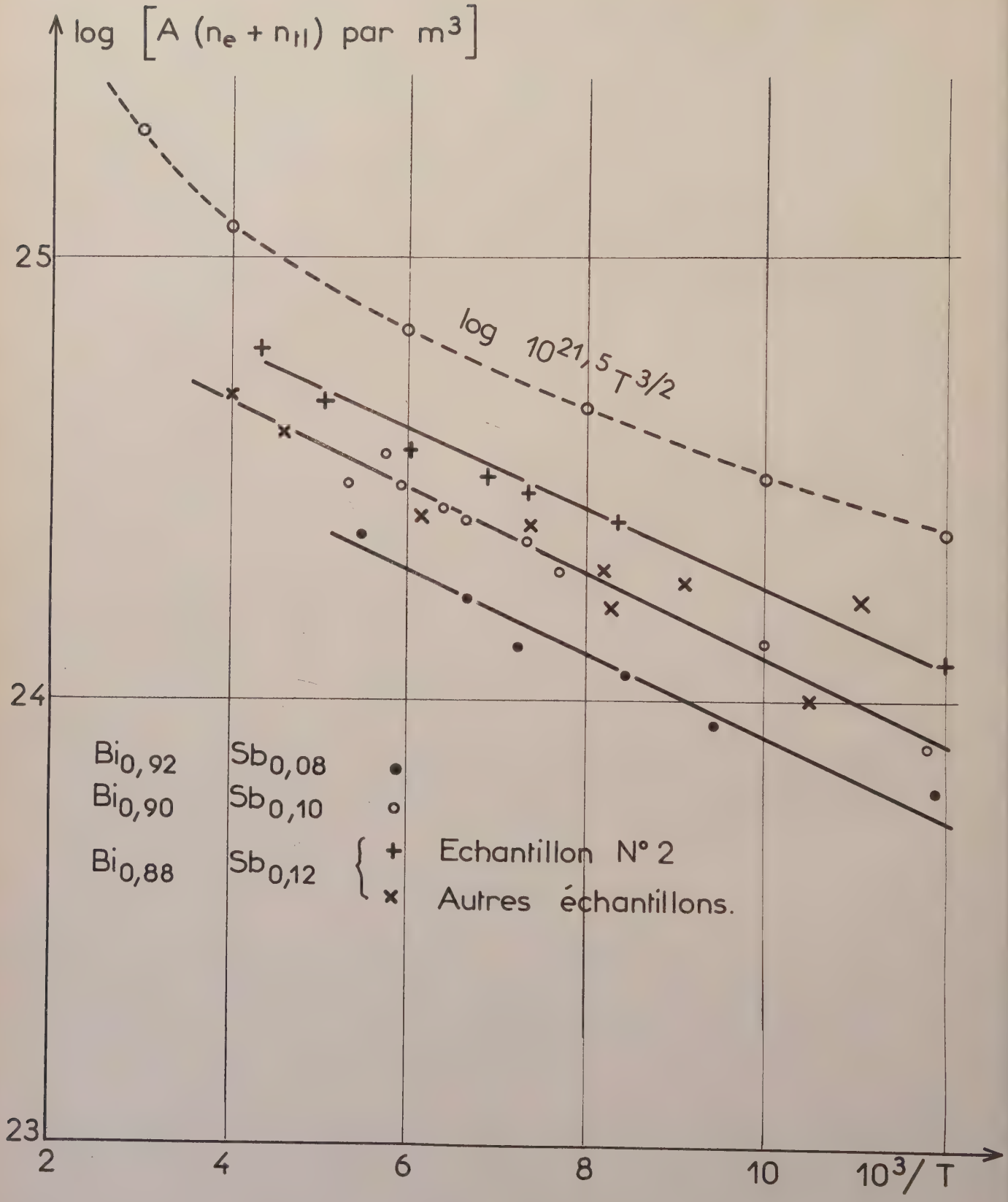

log [A (ne + nH) par m3]
25
24
23
log 10^21,5 T^3/2
Bi0,92 Sb0,08
Bi0,90 Sb0,10
Bi0,88 Sb0,12
+ Echantillon N° 2
× Autres échantillons.
2
4
6
8
10
10^3/T

Figure 45

timoine.

Cependant, si l'on représente Log $A(n_e + n_{t\ell})$ en fonction de 1/T (figure 45), on constate que les points expérimentaux relatifs aux échantillons à 8 et 10 % d'antimoine se placent sur des droites pratiquement parallèles. Les points correspondants à $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ sont plus dispersés mais restent voisins d'une droite parallèle aux deux autres. La mesure de la pente des droites donne pour "l'énergie d'activation" la valeur :

$$\Delta E = 0,035 \text{ à } 0,040 \text{ eV}$$

Mais la signification de cette "énergie d'activation" est en fait loin d'être claire. Si le nombre des trous "lourds" était négligeable devant celui des trous "légers" (ce qui n'est pas le cas) cette valeur de ΔE pourrait être la largeur de la bande interdite entre la bande de valence des trous "légers" et la bande de conduction. Cela expliquerait pourquoi elle est pratiquement indépendante du taux d'antimoine.

De toutes façons la valeur trouvée ici est très supérieure aux valeurs de la largeur de bande interdite obtenues par les auteurs antérieurs à partir des mesures de la conductivité σ_o à basse température (0,015 à 0,025 eV). On doit cependant observer que ces auteurs sont loin d'être d'accord entre eux et que les valeurs qu'ils donnent sont extrêmement dispersées. En outre la méthode de détermination de ΔE à partir de la variation de log σ_o en fonction de 1/T suppose implicitement que la mobilité soit indépendante de T. Nous avons vu que ce n'est pas le cas : or le fait que la mobilité décroît quand T augmente tend à diminuer la pente apparente des droites $\log \sigma_o = f(1/T)$. On obtient alors une valeur trop faible de ΔE. La méthode que nous avons utilisée pour obtenir ΔE tient compte, au contraire, de la variation thermique de la mobilité.

Il convient enfin de remarquer que dans un semi-conducteur intrinsèque le nombre de porteurs de charges libres varie comme $T^{3/2}\ e^{-\Delta E/2kT}$, et non simplement comme $e^{-\Delta E/2kT}$. On néglige en général le facteur $T^{3/2}$ dont la variation thermique est faible par rapport à celle de l'exponentielle. Mais cette approximation peut être injustifiée dans certains domaines de température et pour certaines valeurs de ΔE. C'est justement le cas ici : nous avons représenté sur la figure (45) la variation de log $T^{3/2}$ en fonction de 1/T. On voit que cette variation est quasi linéaire dans le domaine de température étudié, et que la pente de cette quasi-droite est pratiquement la même que celle des droites représentant log $(n_e + n_{t\ell})$.

On peut donc en conclure que $n_e + n_{t\ell}$ varie pratiquement comme $T^{3/2}$. Cela impliquerait un facteur exponentiel, toujours voisin de 1 entre 77 et 300°K, c'est-à-dire une énergie d'activation ΔE très inférieure à 10^{-2} eV.

IIIc - VARIATION THERMIQUE DE L'EFFET HALL A 11200 GAUSS -

La connaissance du coefficient de Hall à 11 200 gauss nous permet de calculer le nombre de trous"lourds".

Nous avons vu en effet que :

$$\sigma_{xy} = R_H \sigma_H \sigma_{xx}$$

Si nous exprimons σ_{xx} et σ_{xy} sous les formes données par les équations (6) et (7) (en admettant comme précédemment que les conditions de validité de ces équations soient satisfaites), il vient

$$(21) \left| \frac{\mu^2_{TL}\, n_{TL}}{1+(H\mu_{TL})^2} - \frac{(\frac{\mu_e}{A})^2 (n_e - n_{t\ell})}{1 + (\frac{H\mu_e}{A})^2} \right| = R\, \sigma_H \left| \frac{n_{TL}\, \mu_{TL}}{1+(H\mu_{TL})^2} + \frac{(n_e + n_{t\ell})\,|\mu_e|}{1 + (\frac{H\mu_e}{A})^2} \right|$$

Nous avons montré que, dans un champ de 11 200 gauss, les dénominateurs $1+(H\,\mu_{TL})^2$ et $1+(\frac{H\mu_e}{A})^2$ tendent vers l'unité quand la température s'élève au-dessus de 77°K, et sont par conséquent du même ordre de grandeur dès que la température est suffisamment haute. En pratique les tableaux X montrent que $1 + (\frac{\mu_e H}{A})^2$ est inférieur à 10 dès que T dépasse 150°K.

En outre nous avons vu que les échantillons étudiés sont pratiquement des semi-conducteurs intrinsèques (excès d'électrons inférieur à 10^{22} par m^3) de sorte que $n_{TL} = n_e - n_{t\ell}$.

Enfin, μ_{TL} est très inférieur à $\frac{\mu_e}{A}$ à 77°K ($\mu^2_e/\mu^2_{TL} > 25$), et il doit encore en être ainsi à plus haute température.

De sorte que le terme de gauche de l'équation (21) peut s'écrire en première approximation, dès que T dépasse sensiblement 77°K :

$$- \frac{n_{TL} (\frac{\mu_e}{A})^2}{1 + (\frac{H\mu_e}{A})^2}$$

De même nous avons vu, en étudiant la magnétorésistance, que le crochet figurant dans le terme de droite de (21) peut se mettre sous la forme approchée (voir formule (19)).

$$\frac{(n_e + n_{t\ell})|\mu_e|}{1 + (\frac{H\mu_e}{A})^2}$$

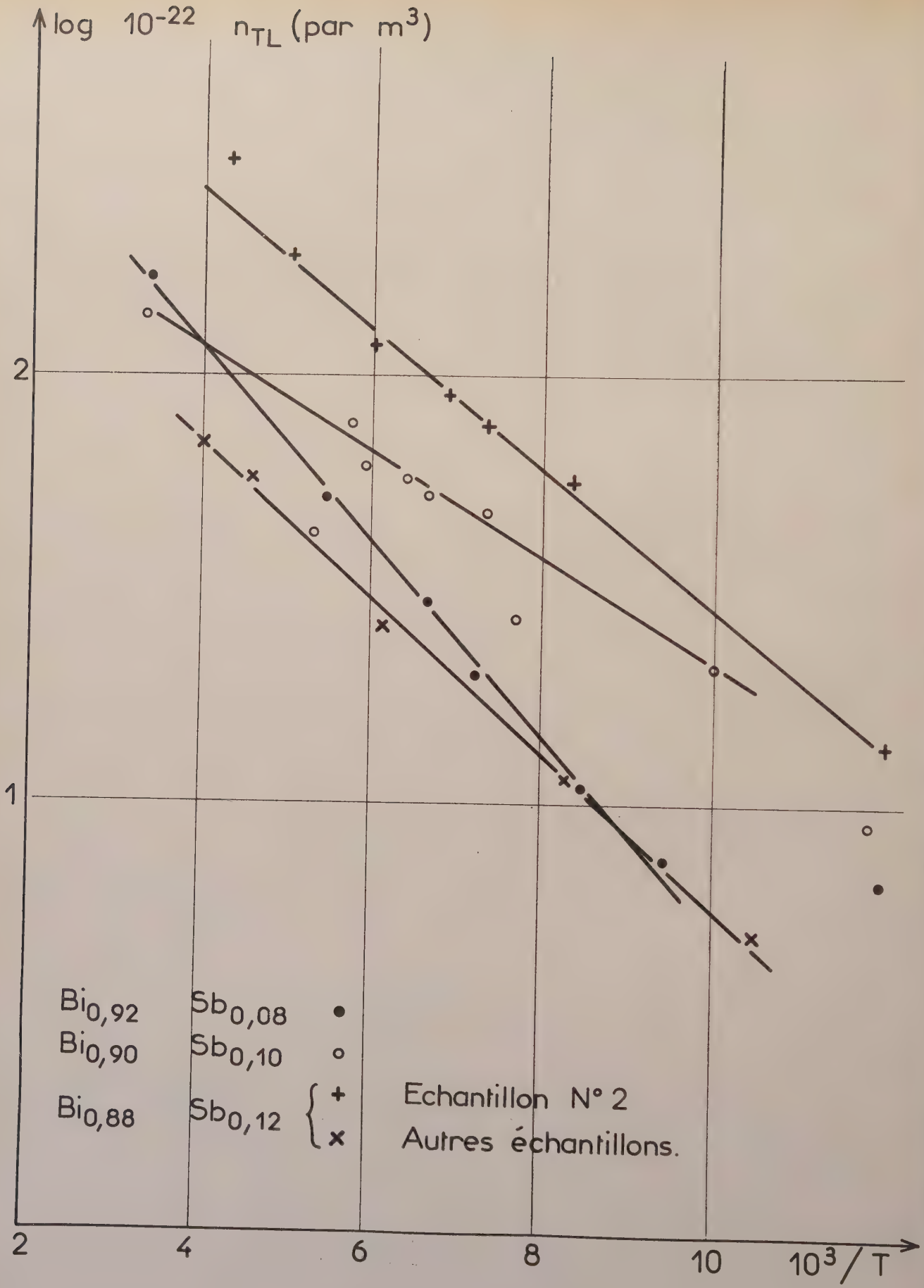

log 10-22 nTL (par m3)
2
1
2
4
6
8
10
10³/T
Bi0,92 Sb0,08 ●
Bi0,90 Sb0,10 ○
Bi0,88 Sb0,12 { + Échantillon N° 2
× Autres échantillons.

Figure 47

L'équation (21) devient alors

$$(22) \quad -\frac{1}{A^2}\,\mu^2_e\, n_{TL} = R\,\sigma_H\,(n_e + n_{t\ell})\,|\mu_e|$$

et comme $\sigma_o \neq e\,(n_e + n_{t\ell})\,|\mu_e|$ (équation (17))

et $$\sigma_H = \frac{\sigma_o}{1 + \frac{\Delta\rho}{\rho}}$$

$$-\frac{\mu^2_e\, n_{TL}}{A^2} \neq \frac{R\,\sigma^2_o}{e\,(1 + \frac{\Delta\rho}{\rho})}$$

ou encore

$$n_{TL} \neq \frac{-R\,\sigma^2_o}{e\,(\frac{\mu_e}{A})^2\,(1+\frac{\Delta\rho}{\rho})}$$

Les tableaux XII réunissent les valeurs de n_{TL} et de $\log n_{TL}$ obtenues en fonction de la température, pour chaque échantillon ; les figures (46) et (47) montrent les variations thermiques de n_{TL} et $\log n_{TL}$. Cette dernière variation est linéaire en fonction de 1/T.La pente des droites ainsi tracées permet de calculer les "énergies d'activation" suivantes :

$Bi_{0,92}\,Sb_{0,08}$	ΔE = 0,09 eV
$Bi_{0,90}\,Sb_{0,10}$	ΔE = 0,05 eV
$Bi_{0,88}\,Sb_{0,12}$	ΔE = 0,07 eV pour tous les échantillons.

En fait la dispersion des points est assez grande pour l'alliage à 10 % d'antimoine, de sorte que la valeur obtenue pour ΔE est relativement douteuse. Les droites correspondant aux autres alliages sont au contraire bien définies.

Là encore la signification de cette "énergie d'activation" n'est pas claire. L'interprétation la plus simple consisterait à y voir la largeur de la bande interdite qui sépare la bande de conduction de la bande des trous "lourds". Mais dans cette hypothèse ΔE devrait croître avec le taux d'antimoine : c'est le contraire qui semble se produire.

T (°K)	$\frac{10^3}{T}$	$10^{-23}\ n_{TL}$	$\log 10^{-22}\ n_{TL}$	
84	11,9	0,66	0,82	
106	9,44	0,74	0,87	
118	8,48	1,1	1,04	
138	7,25	2	1,3	$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$
150	6,67	3	1,47	
183	5,47	5,2	1,715	
295	3,39	17	2,23	
85	11,8	0,9	0,955	
100	10	2,1	1,32	
130	7,7	2,7	1,43	
136	7,35	4,8	1,68	
150	6,66	5,3	1,72	
156	6,4	5,8	1,76	$Bi_{0,90}Sb_{0,10}$
169	5,92	6,2	1,79	
174	5,75	7,8	1,89	
188	5,32	4,3	1,63	
300	3,33	13,8	2,14	

TABLEAU XII

		N° 2		Autres échantillons	
T (°K)	$\frac{10^3}{T}$	$10^{-23} n_{TL}$	$\log 10^{-22} n_{TL}$	$10^{-23} n_{TL}$	$\log 10^{-22} n_{TL}$
83	12	1,4	1,14	—	—
90	11,1	—	—		
95	10,5	—	—	0,5	0,7
110	9,1	—	—		
120	8,35	5,6	1,75	—	—
121	8,3	—	—	1,2	1,06
122	8,2	—	—		
135	7,4	—	—		
136	7,35	7,6	1,88	—	—
145	6,9	9	1,955	—	—
163	6,15	—	—	2,6	1,415
166	6,03	11,8	2,07	—	—
198	5,05	19	2,28	—	—
218	4,6	—	—	—	—
231	4,33	31,4	2,5	—	—
248	4,03	—	—	7	1,84
300	3,33			—	—

$Bi_{0,88}Sb_{0,12}$

TABLEAU XII (suite)

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DU DIAMAGNETISME DES ALLIAGES BiSb

IVa - INTRODUCTION -

Le diamagnétisme des alliages BiSb varie avec la température. Cette variation suggère une interprétation fondée sur la théorie du magnétisme du gaz d'électrons libres, car Landau (41) a montré que la susceptibilité diamagnétique d'un tel gaz électronique varie de façon caractéristique en fonction de la température.

D'ailleurs les courbes représentant la variation thermique des susceptibilités principales des alliages BiSb sont visiblement analogues, au moins par leur allure, aux courbes représentant la variation thermique du diamagnétisme du graphite et des carbones prégraphitiques : or on sait que celle-ci a pu être interprétée de manière satisfaisante à partir des formules de Landau-Peierls représentant le diamagnétisme des électrons d'une bande d'énergie dans un solide.

Il convient donc d'examiner d'abord si ces formules permettent de rendre compte du diamagnétisme des alliages BiSb.

En fait il n'est pas raisonnable de transposer directement pour BiSb les formules utilisées dans le cas des carbones graphitiques : en effet les électrons π de ces derniers peuvent être assimilés à un gaz bidimensionnel de porteurs de charges ; il n'en est pas de même pour les électrons du bismuth, de l'antimoine et de leurs alliages. Au contraire le plus grand diamagnétisme est observé dans ces solides suivant les directions normales à l'axe ternaire A_3, ce qui semble indiquer que c'est suivant cet axe que la masse effective moyenne des électrons est la plus faible, c'est-à-dire que c'est dans le plan normal à A_3 qu'ils sont le moins mobiles.

Il faut donc certainement, dans le cas des alliages BiSb, utiliser un modèle de bande tridimensionnel. On peut cependant admettre que la masse effective est isotrope dans un plan normal à A_3. Il faut alors distinguer deux valeurs principales de la masse effective :

$m_{\perp}^{*} = m/\alpha_{\perp}$ dans le plan normal à A_3

$m_{3}^{*} = m/\alpha_{3}$ dans la direction de A_3

L'application des formules de Landau-Peierls permet alors de montrer que l'on peut effectivement rendre compte de cette manière du diamagnétisme des alliages BiSb. Malheureusement on obtient pour $\alpha_{\perp}$ des valeurs de l'ordre de 10^5 : des valeurs aussi faibles des masses effectives ne sont pas raisonnables.

On se trouve donc obligé d'abandonner les formules de Landau-Peierls, valables pour une bande d'énergie contenant un nombre constant d'électrons, et de tenir compte de la variation thermique du nombre de porteurs de charges libres.

Il ne faut pas oublier en effet que la bande d'énergie interdite entre la bande de conduction et la bande des trous"légers" est extrêmement étroite, de sorte que le nombre d'électrons, comme celui des trous"légers", augmente de manière sensible quand la température s'élève.
D'ailleurs Adams a montré (42) que, dans le cas des bandes interdites étroites, les contributions "interbandes" au diamagnétisme sont aussi importantes que la contribution de Landau-Peierls. C'est également sur un effet de ce type que Verkin et ses collaborateurs (27) se sont fondés pour expliquer leurs résultats obtenus à basse température sur certains alliages BiSb.

Bien qu'il existe maintenant une expression complète du diamagnétisme total des électrons de conduction (43), et qu'il existe aussi des modèles détaillés des bandes d'énergie pour le bismuth et pour les alliages BiSb, aucun calcul complet du diamagnétisme de ces solides n'a encore été effectué. Nous nous sommes donc contentés, pour exploiter nos résultats expérimentaux, d'utiliser un modèle de bandes très simple , et même extrêmement schématique, mais qui a donné des résultats satisfaisants dans le cas du monocristal de graphite, où la bande interdite entre bandes de valence et de conduction est au moins aussi étroite que dans le cas des alliages BiSb.

IVb - MODELE ELECTRONIQUE UTILISE -

Ce modèle est celui qui décrit la structure des bandes du graphite au voisinage du point H de la zone de Brillouin : si l'on désigne par k la composante du vecteur "nombre d'onde" normale à l'axe c du graphite, l'énergie électronique est donnée, en fonction de k, par la formule

$$(1) \qquad E = \pm\sqrt{\left(\frac{1}{2}\Delta\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi m} P k\right)^2}$$

où Δ est la largeur de la bande interdite (l'origine des énergies étant prise au milieu de cette bande) et où P est un élément de matrice ($P = \frac{\pi\sqrt{3}\, ma\gamma_o}{h}$ en utilisant les notations habituelles du graphite).

La susceptibilité diamagnétique due à cette partie de la structure de bande, lorsque le champ est parallèle à l'axe c, est donnée par

$$(2) \qquad \chi = K P^2 \left| f\left(\frac{1}{2}\Delta\right) - f\left(-\frac{1}{2}\Delta\right)\right| \ /\Delta$$

où f est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et K est une constante.

Nous pouvons utiliser une formule analogue à (1) pour représenter les niveaux d'énergie des électrons de la bande de conduction et de la bande des trous"légers"de BiSb (les trous"lourds",en raison de leur grande masse effective, sont supposés ne fournir qu'une contribution négligeable au diamagnétisme total).

On prend pour axe z la direction du champ magnétique, et le vecteur "nombre d'onde" a pour composantes k_z dans la direction du champ et $\vec{k}$ dans un plan perpendiculaire au champ. La valeur de P est,naturellement,complètement différente de celle du graphite. La valeur de Δ dépend de k_z et la véritable largeur de la bande interdite est la plus petite des valeurs de Δ.

La formule (2) donne la susceptibilité diamagnétique totale due aux électrons et aux trous"légers"à condition de l'intégrer sur toutes les valeurs possibles de k_z. Cela revient à l'intégrer sur toutes les valeurs de Δ. Au lieu de cela nous l'utiliserons telle qu'elle est, mais naturellement la valeur de Δ qui y figurera sera une valeur moyenne, plus grande par conséquent que la véritable largeur de la bande interdite. Le facteur P^2/Δ dépend de l'orientation du champ (axe z) par rapport au cristal. La formule (1) montre que ce facteur est inversement proportionnel à la masse effective des porteurs (électrons au bas de la bande de conduction et trous"légers" au sommet de leur bande)dans un plan perpendiculaire à l'axe z. Quand le champ magnétique change d'orientation le facteur P^2/Δ , et par conséquent aussi la susceptibilité, varient donc comme l'inverse de la masse effective dans un plan normal au champ.

Avec les notations précédemment définies, cela signifie donc que $\chi_{//}$ est proportionnelle à $\alpha_{\perp}$ et $\chi_{\perp}$ à $\alpha_{//}$ en désignant par $m^{*}_{//} = m/\alpha_{//}$ la masse effective moyenne des porteurs de charges dans un plan parallèle à l'axe A_3.

Remarquons enfin que, si le modèle précédent fournit la contribution des électrons et des trous "légers" à la susceptibilité totale, il ne faut pas oublier les contributions des électrons internes et peut-être aussi des trous "lourds". Ces contributions indépendantes de la température peuvent d'ailleurs être légèrement anisotropes.

Il faut donc représenter les susceptibilités expérimentales par des expressions de la forme :

$$\chi_{\perp} = \chi^{\circ}_{\perp} + C\,\alpha_{//}\left|f(\tfrac{1}{2}\Delta) - f(-\tfrac{1}{2}\Delta)\right| \qquad (3a)$$

$$\chi_{//} = \chi^{\circ}_{//} + C\,\alpha_{\perp}\left|f(\tfrac{1}{2}\Delta) - f(-\tfrac{1}{2}\Delta)\right| \qquad (3b)$$

où C est une constante, et

$$S = f(\tfrac{1}{2}\Delta) - f(-\tfrac{1}{2}\Delta) = \left|1 + e^{\frac{\Delta}{2kT} - \frac{\zeta}{kT}}\right|^{-1} - \left|1 + e^{-\frac{\Delta}{2kT} - \frac{\zeta}{kT}}\right|^{-1} \qquad (3c)$$

On posera pour simplifier

$$x = \Delta/2kT = T_0/T$$

$$\eta = 2\zeta/\Delta \qquad (\zeta \text{ est le niveau de Fermi})$$

de sorte que l'expression de la fonction S devient

$$S = \left|1 + e^{x(1-\eta)}\right|^{-1} - \left|1 + e^{-x(1+\eta)}\right|^{-1} \qquad (3d)$$

Ces formules font intervenir 5 paramètres constants à déterminer ($\chi^{\circ}_{\perp}$, $\chi^{\circ}_{//}$, $C\alpha_{//}$, $C\alpha_{\perp}$, Δ) et un paramètre dont la valeur dépend de la température (η).

En fait l'étude de la fonction S montre que :

- quand $x \to 0$ (hautes températures)

$$S \not\to -\frac{x}{2}$$

- quand $x \to \infty$ (basses températures)

$$S \to 0 \quad \text{si} \quad |\eta| > 1$$
$$S \to -1 \quad \text{si} \quad |\eta| < 1$$
$$S \to -\tfrac{1}{2} \quad \text{si} \quad |\eta| = 1$$

Le niveau de Fermi est dans la bande de conduction si $\eta > 1$ et dans la bande de valence si $\eta < -1$. Au contraire, si $|\eta| < 1$, le niveau de Fermi est à l'intérieur de la bande interdite.

On voit donc que la valeur de S à haute température est indépendante de η, mais qu'il n'en est pas de même à basse température. Si l'on veut simplifier les calculs en prenant pour η une valeur constante, c'est donc la valeur de η à basse température qu'il faut prendre.

Nous ferons cette approximation*, et nous aurons alors six paramètres constants à déterminer.

---

*Nous faisons d'ailleurs bien d'autres approximations, dont certaines sont difficilement justifiables: notamment le fait de négliger le paramagnétisme de spin. Cependant les équations (3) ont une forme plausible, et nous verrons plus loin qu'elles conduisent à des valeurs raisonnables des paramètres.

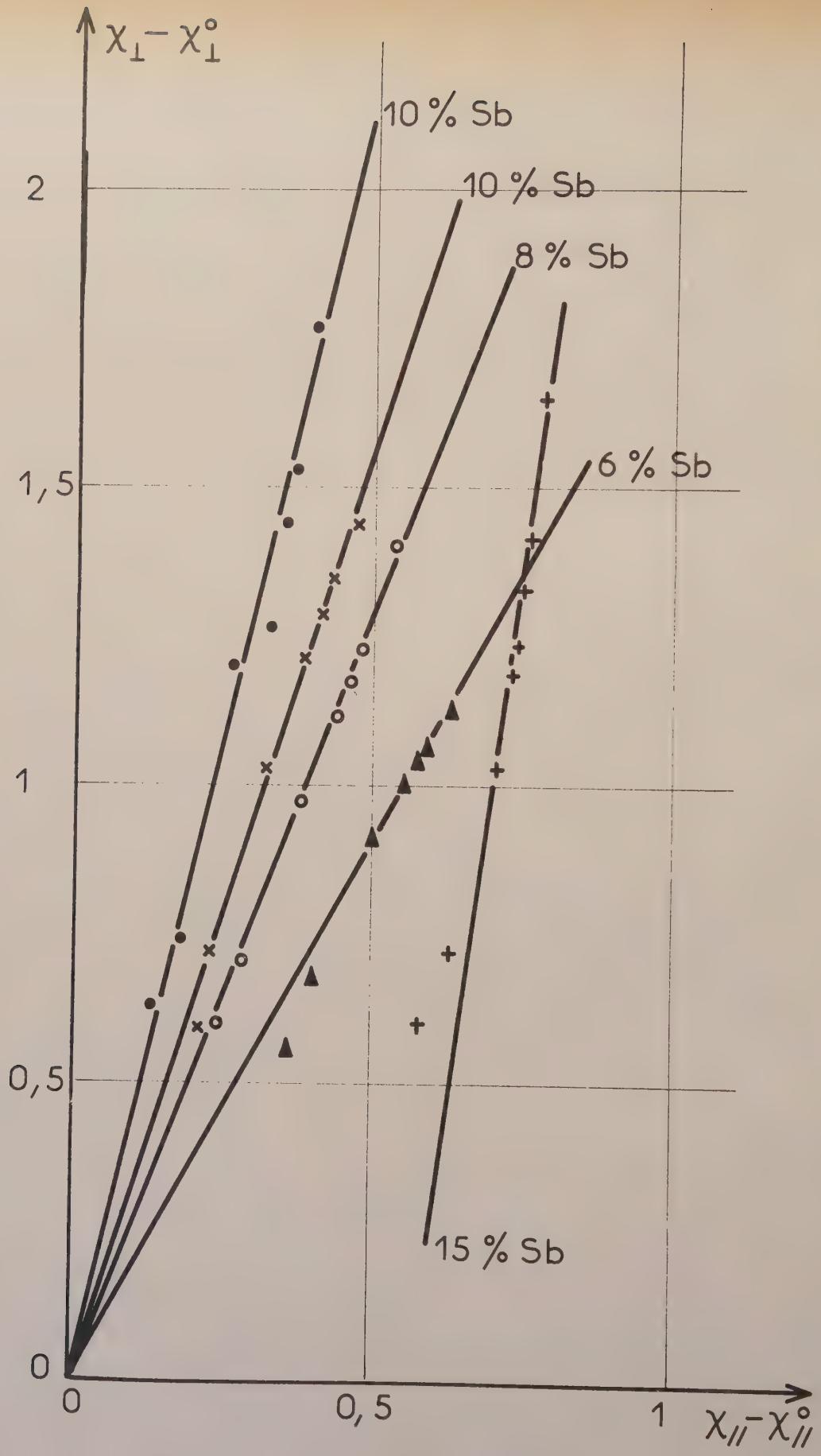

$\chi_\perp - \chi_\perp^\circ$
10 % Sb
10 % Sb
8 % Sb
6 % Sb
15 % Sb
2
1,5
1
0,5
0
0
0,5
1
$\chi_{//} - \chi_{//}^\circ$

Figure 48

IVc - DETERMINATION DES VALEURS DES PARAMETRES -

1°) Détermination de $\chi_\perp^\circ$ et $\chi_{//}^\circ$

Nous avons vu que pour les hautes températures (x petit) S est proportionnel à x et devient très petit ; à la limite $\chi_\perp$ tend vers $\chi_\perp^\circ$ et $\chi_{//}$ tend vers $\chi_{//}^\circ$. Les deux paramètres $\chi_\perp^\circ$ et $\chi_{//}^\circ$ sont donc les intersections avec l'axe des ordonnées des courbes $\chi = f\left(\frac{1}{T}\right)$, qui sont pratiquement linéaires à haute température. Malheureusement le point expérimental correspondant à la plus haute température est celui de la température ambiante (le point de fusion de l'alliage ne permet pas de dépasser beaucoup cette température), de sorte qu'on n'observe pas les parties quasi-linéaires des courbes sur les figures (23) et (24), et qu'il subsiste quelque incertitude sur le choix des valeurs de $\chi_{//}^\circ$ et $\chi_\perp^\circ$.

Initialement nous avons quand même choisi graphiquement les valeurs de ces deux paramètres et nous avons ensuite apporté quelques corrections pour avoir une meilleure concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Les valeurs finalement choisies pour $\chi_{//}^\circ$ et $\chi_\perp^\circ$ sont réunies dans le tableau XIII. On observe que ces valeurs dépendent un peu du taux d'antimoine mais que cependant la trace $\frac{1}{3}(2\,\chi_\perp^\circ + \chi_{//}^\circ)$ est pratiquement constante et égale à $(-0{,}83 \pm 0{,}02)10^{-6}$ u.e.m. par gramme.

2°) Détermination de $g = \alpha_{//} / \alpha_\perp$

Au lieu de chercher à déterminer les deux paramètres $C\alpha_{//}$ et $C\alpha_\perp$ il est plus commode de chercher les valeurs de $g = \alpha_{//}/\alpha_\perp$ et de $D = C\alpha_{//}$. Avec ces nouvelles notations il vient :

$$\chi_\perp = \chi_\perp^\circ + D\,S \qquad (4a)$$

$$\chi_{//} = \chi_{//}^\circ + \frac{D\,S}{g} \qquad (4b)$$

Si l'on représente, pour un échantillon donné, la variation de $\chi_\perp$ en fonction de $\chi_{//}$, on doit donc obtenir une droite dont la pente est égale à g. En outre l'ordonnée à l'origine de cette droite est $\chi_\perp^\circ - g\,\chi_{//}^\circ$, ce qui permet de vérifier et de corriger éventuellement un peu les valeurs choisies pour $\chi_{//}^\circ$ et $\chi_\perp^\circ$.

Ces valeurs optimales de $\chi_{//}^\circ$ et $\chi_\perp^\circ$ étant adoptées, la représentation de $\chi_\perp - \chi_\perp^\circ$ en fonction de $\chi_{//} - \chi_{//}^\circ$ doit consister, pour chaque échantillon, en une droite passant par l'origine, et de pente g. C'est effectivement ce que montre la figure (48) : sauf pour l'alliage contenant 15 % d'antimoine, les points expérimentaux se placent de manière très satisfaisante sur des droites passant par l'origine.

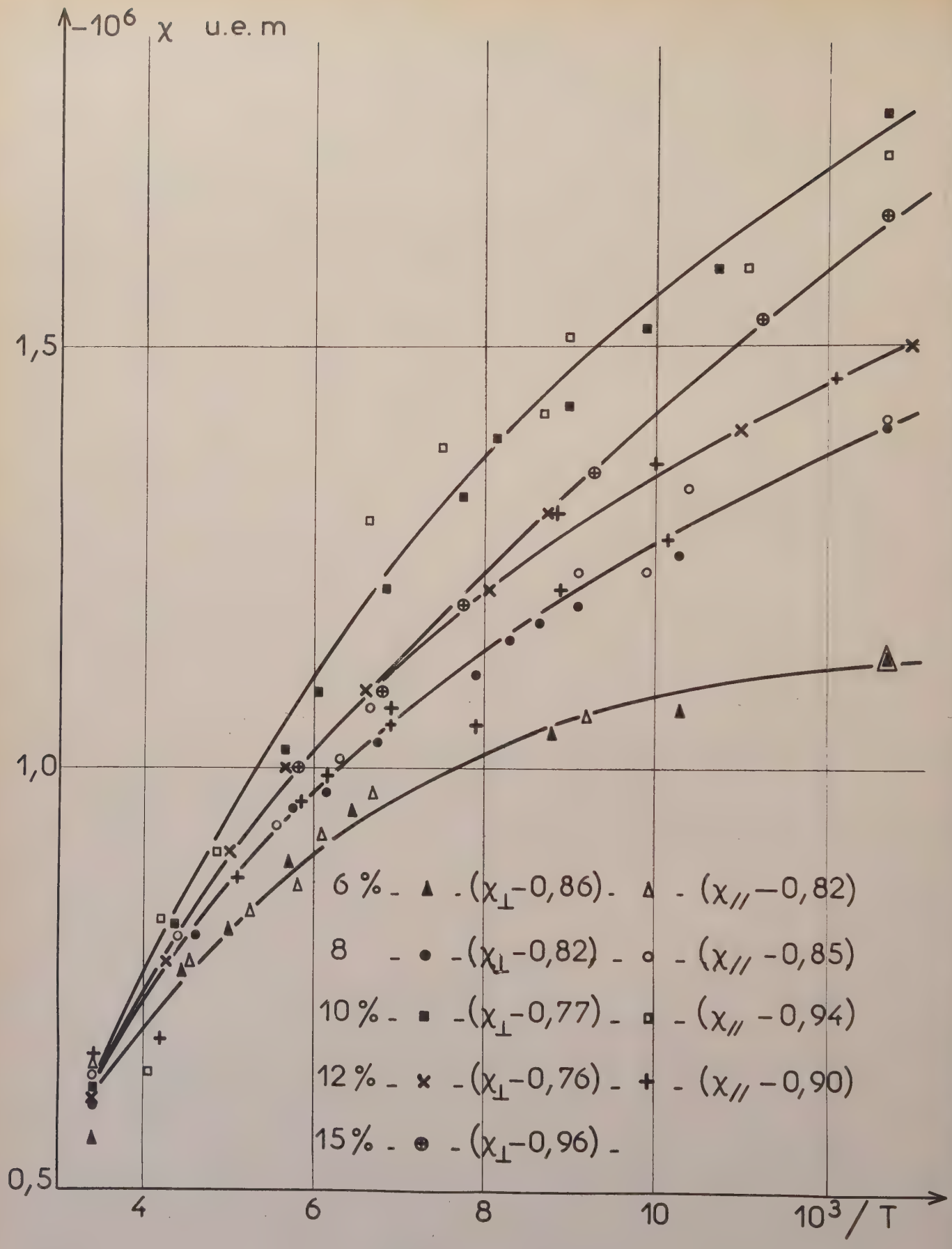

-10^6 χ u.e. m
1,5
1,0
0,5
4
6
8
10
10^3 / T
6 % - ▲ - ($\chi_\perp$ - 0,86) - △ - ($\chi_{//}$ - 0,82)
8 - ● - ($\chi_\perp$ - 0,82) - ○ - ($\chi_{//}$ - 0,85)
10 % - ■ - ($\chi_\perp$ - 0,77) - □ - ($\chi_{//}$ - 0,94)
12 % - × - ($\chi_\perp$ - 0,76) - + - ($\chi_{//}$ - 0,90)
15 % - ⊕ - ($\chi_\perp$ - 0,96) -

Figure 49

Les valeurs obtenues pour g sont réunies dans le tableau XIII.

3°) Détermination de D, η, et T_o

Connaissant $\chi^\circ_{//}$, $\chi^\circ_{\perp}$, et g, il est possible de représenter, en fonction de l'inverse 1/T de la température, les variations de $(\chi_\perp - \chi^\circ_\perp)$ et $g(\chi_{//} - \chi^\circ_{//})$. Pour chaque échantillon les points expérimentaux correspondant à ces deux grandeurs doivent tomber sur une même courbe, représentant la variation thermique de DS.

La figure (49) montre qu'il en est bien ainsi (sauf en ce qui concerne l'alliage à 15 % d'antimoine pour lequel il n'a pas été possible de déterminer g).

Il reste à analyser la famille de courbes de la figure (49) en cherchant s'il est possible de trouver des valeurs de D, η, et Δ (ou T_o) telles que ces courbes correspondent à l'équation (3c) ou (3d), c'est-à-dire :

$$(5)\quad D\,S = D\left| \left(1 + e^{x(1-\eta)}\right)^{-1} - \left(1 + e^{-x(1-\eta)}\right)^{-1} \right|$$

a) 1er type d'analyse

Nous avons déjà noté que lorsque la température est très élevée la fonction S est pratiquement égale à $-\frac{x}{2} = -\frac{\Delta}{4kT} = -\frac{T_o}{2T}$.

Cette partie des courbes de la figure (49) doit donc être pratiquement linéaire, avec une pente égale à $-\frac{DT_o}{2}$.

On constate qu'effectivement ces courbes s'extrapolent toutes vers l'origine en une droite unique.

Cela montre que la valeur de DT_o est à peu près la même pour tous les échantillons. Il est alors tout naturel d'admettre que :

- T_o (et donc Δ) a la même valeur pour tous les alliages étudiés (le modèle électronique habituellement utilisé pour BiSb est d'ailleurs effectivement fondé sur l'hypothèse d'un écart constant entre la bande de conduction et celle des trous légers),
- $D = C\,\alpha_{//}$ a la même valeur pour tous les alliages étudiés. Comme C est effectivement une constante, cela signifie que la masse effective $m^*_{//} = m/\alpha_{//}$ dans un plan parallèle à l'axe ternaire est indépendante du taux d'antimoine.

Dans le cadre de ces hypothèses les courbes de la figure (49) ne doivent plus différer les unes des autres que par la valeur de η. Il faut donc chercher s'il est possible de trouver

- une valeur unique de T_o

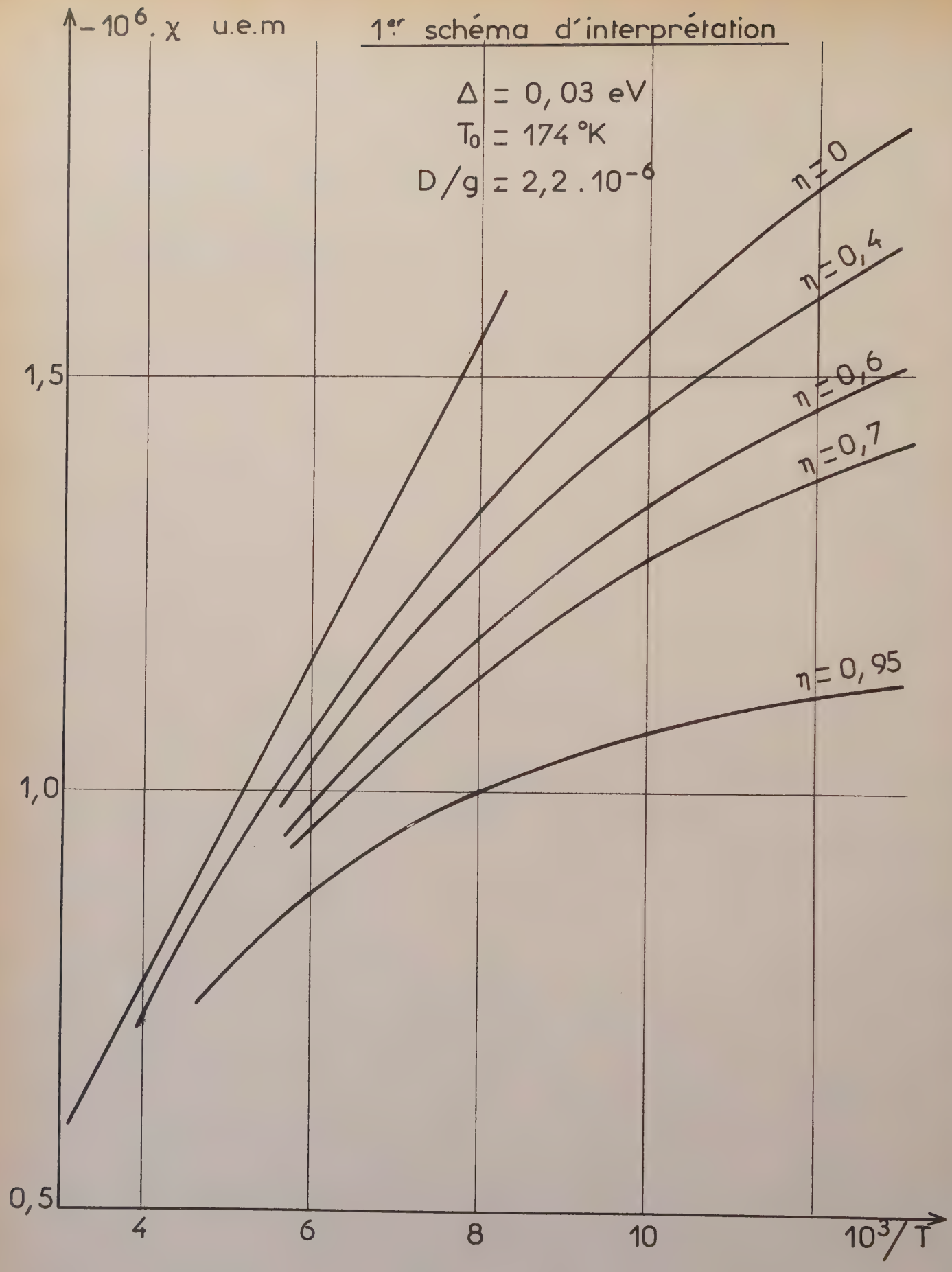

$-10^6 . \chi$ u.e.m
1er schéma d'interprétation
Δ = 0,03 eV
T_0 = 174 °K
D/g = 2,2 . 10^{-6}
η = 0
η = 0,4
η = 0,6
η = 0,7
η = 0,95
1,5
1,0
0,5
4
6
8
10
$10^3/T$

Figure 50

- une valeur de η pour chaque échantillon telles que les courbes de la figure (49) soient correctement représentées par l'équation (5).

L'expérience montre que cette méthode ne permet pas de déterminer T_o et η sans ambigüité. En pratique on peut choisir indifféremment T_o entre 137 et 174°K : dans chaque cas on pourra déterminer un jeu de valeurs satisfaisantes. Le tableau XIII réunit les valeurs de η correspondant aux deux valeurs extrêmes possibles de T_o (sous les rubriques : 1er schéma et 2ème schéma). Les figures (50) et (51) montrent les familles de courbes que l'on obtient, dans ces deux cas, pour les diverses valeurs de η : ces courbes se superposent toujours de manière satisfaisante aux courbes expérimentales de la figure (49).

Si l'on prend T_o supérieur à 174°K il n'est plus possible de trouver une courbe théorique satisfaisante pour l'alliage à 10 % d'antimoine : c'est en effet celui dont la courbe expérimentale est la moins courbée, et la courbe théorique la moins courbée correspond à $\eta = 0$.

Si l'on prend T_o inférieur à 137°K, il n'est plus possible de trouver une courbe théorique satisfaisante pour l'alliage à 6 % d'antimoine ; les courbes $S = f(x)$ présentent en effet un maximum quand $|\eta|$ est supérieur à 1, et ce maximum devrait apparaître sur la courbe expérimentale de l'échantillon $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$ si $T_o < 137°$.

b) 2ème type d'analyse

Les schémas d'interprétation précédents correspondent tous à $|\eta| < 1$, sauf pour l'alliage à 6 % d'antimoine lorsque T_o est proche de sa limite inférieure (137°K).

Or nous avons vu que, si $|\eta| > 1$, la fonction S tend vers zéro, tandis qu'elle tend vers -1 si $|\eta| < 1$.

Cela signifie, dans le cadre des hypothèses précédentes, que tous les alliages étudiés devraient avoir, à très basse température, la même susceptibilité, à l'exception de l'alliage à 6 % d'antimoine dont la valeur de $\chi_\perp - \chi_\perp^o$ devrait tendre vers zéro.

Or les résultats obtenus à 4,2°K par Verkin et ses collaborateurs (27) montrent qu'il n'en est pas ainsi : même à cette température $\chi_\perp$ dépend fortement du taux d'antimoine. Ceci nous a conduit à procéder d'une autre manière pour l'analyse des courbes de la figure (49).

Pour chaque échantillon, on a pris D égal à la valeur de $-(\chi_\perp - \chi_\perp^o)$ à 4,2°K calculée à partir des résultats de Verkin. On a ensuite choisi T_o et η de manière à obtenir, à 77°K et à 300°K, l'accord entre les résultats expérimentaux et l'équation (5). Les valeurs correspondantes de T_o, $\frac{D}{g}$, et η,

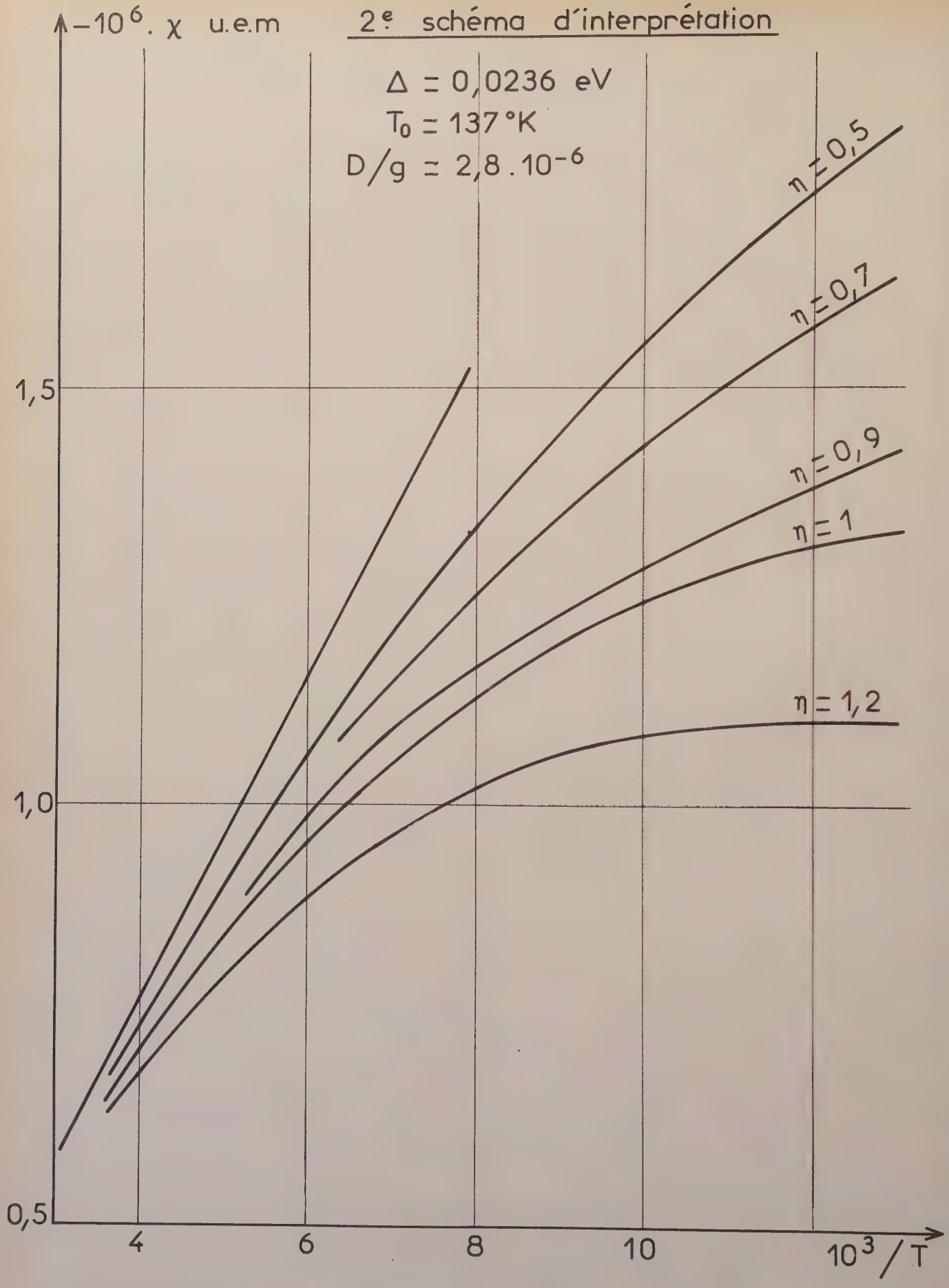

$-10^6 . \chi$ u.e.m
2e schéma d'interprétation
Δ = 0,0236 eV
T_0 = 137 °K
D/g = 2,8 . 10^{-6}
η = 0,5
η = 0,7
η = 0,9
η = 1
η = 1,2
1,5
1,0
0,5
4
6
8
10
$10^3 / T$

Figure 51

sont réunies dans le tableau XIII sous la rubrique "Troisième schéma". La figure (52) montre que l'accord avec les courbes expérimentales de la figure (49) est raisonnablement satisfaisant.

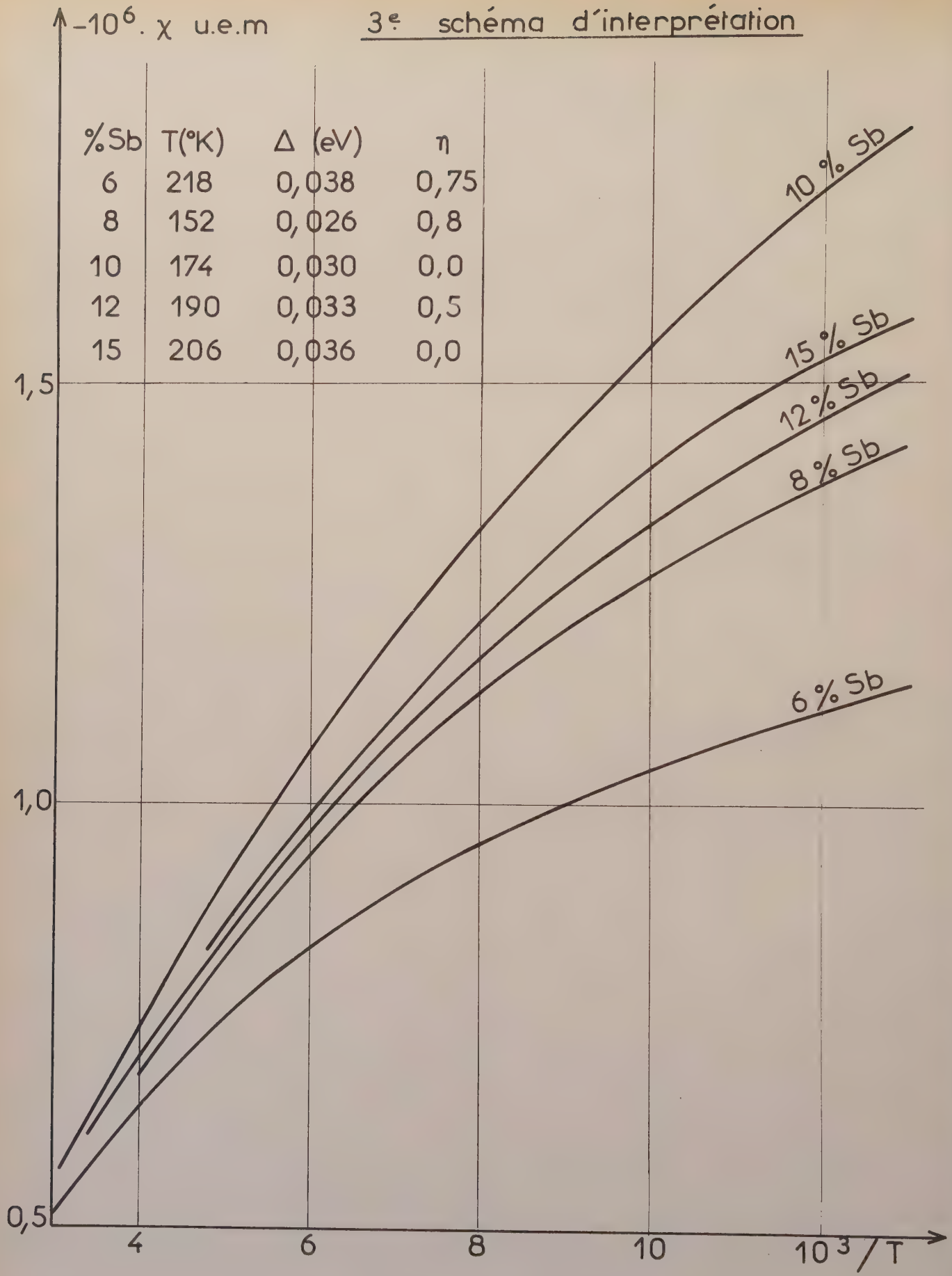

$-10^6 . \chi$ u.e.m
3e schéma d'interprétation
%Sb T(°K) Δ (eV) η
6 218 0,038 0,75
8 152 0,026 0,8
10 174 0,030 0,0
12 190 0,033 0,5
15 206 0,036 0,0
10 % Sb
15 % Sb
12 % Sb
8 % Sb
6 % Sb
1,5
1,0
0,5
4
6
8
10
$10^3 / T$

Figure 52

TABLEAU XIII

% Sb	6	8	10	12	15
$-\chi^{\circ}_{\perp} \cdot 10^6$	0,86	0,82	0,77	0,76	0,96
$-\chi^{\circ} \cdot 10^6$	0,82	0,85	0,94	0,90	0,70
g	1,80	2,67	4,30	3,10	?
ler schéma					
T_o (°K)	174	174	174	174	174
Δ (eV)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
$\frac{D}{g} \cdot 10^6$	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
$D = C\alpha \cdot 10^6$	4	5,9	9,5	6,8	-
η	0,95	0,70	0	0,60	0,40
2ème schéma					
T_o (°K)	137	137	137	137	137
Δ (eV)	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
$\frac{D}{g} \cdot 10^6$	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
$D = C\alpha \cdot 10^6$	5	7,5	12	8,7	-
η	1,20	0,90	0,50	0,80	0,70
3ème schéma					
T_o (°K)	218	152	174	190	206
Δ (eV)	0,038	0,026	0,030	0,033	0,036
$\frac{D}{g} \cdot 10^6$	1,70	2,50	2,20	2,00	1,80
$D = C\alpha \cdot 10^6$	3,1	6,7	9,5	6,2	-
η	0,75	0,80	0	0,5	0

Les valeurs de χ et $\frac{D}{g}$ sont exprimées en u.e.m. CGS par gramme.

IVd - CONCLUSIONS -

Les figures 50, 51, 52 comparées avec la figure 49, montrent que tous les schémas d'interprétation proposés sont en accord raisonnable avec l'expérience. Quel est alors celui qu'il convient de choisir ?

Observons d'abord que de toutes façons le paramètre T_o varie peu d'un schéma à l'autre : les valeurs trouvées sont situées entre 137 et 218°K, ce qui donne pour Δ des valeurs comprises entre 0,024 et 0,038 eV. Rappelons-nous d'ailleurs que ces valeurs de Δ sont sans doute un peu supérieures à la véritable largeur de la bande interdite entre les bandes de conduction et de valence.

Les variations de $D = C\,\alpha_{//}$ sont plus importantes, mais toutes les valeurs obtenues sont cependant du même ordre de grandeur.

Enfin, bien qu'elle varie considérablement d'un schéma à l'autre, la valeur de η présente dans les trois cas la même évolution générale : lorsque la concentration en antimoine augmente, η diminue ; la seule anomalie correspond à l'alliage à 10 % d'antimoine, pour lequel η prend une valeur très faible. Mais nous avons déjà observé, à propos des propriétés galvanomagnétiques, un comportement anormal de cet échantillon, qui contient sans doute une quantité excessive d'impuretés.

Le schéma 3 présente l'avantage d'être en accord avec les valeurs de susceptibilités trouvées par Verkin (27) à très basse température : c'est pour cette raison que nous le choisirons finalement, tout au moins en ce qui concerne les alliages à 8, 10, 12 et 15 % d'antimoine. La seule difficulté présentée par ce schéma réside dans le fait qu'il indique une valeur nulle de η pour l'alliage à 10 % d'antimoine : or l'analyse des propriétés galvanomagnétiques des alliages à 8, 10 et 12 % d'antimoine nous a montré que dans tous ces cas le nombre d'électrons est supérieur au nombre des trous "légers", ce qui signifie que le niveau de Fermi est toujours au-dessus du milieu de la bande interdite, et que par conséquent η est toujours positif. Mais nous avons déjà eu l'occasion de noter les anomalies du comportement de l'alliage $Bi_{0,90}Sb_{0,10}$ la valeur anormalement basse de η correspond sans doute encore, dans le cas de cet échantillon, à une concentration anormalement élevée en impuretés.

L'alliage à 6 % d'antimoine pose un problème particulier. Les résultats obtenus à 4,2°K font apparaître un maximum de $\chi_\perp$ au voisinage d'un taux d'antimoine de l'ordre de 7,5 % : Verkin et ses collaborateurs (27) considèrent que ce phénomène correspond au moment où le niveau de Fermi coïncide avec le bas de la bande de conduction. Avec notre modèle simplifié nous avons

vu que la fonction S varie de manière discontinue de -1 à 0 lorsque le niveau de Fermi passe au voisinage du bas de la bande de conduction : cela signifie que si l'on représente la susceptibilité en fonction de la position du niveau de Fermi (définie par η) on doit observer une discontinuité pour $\eta = 1$.

Pour cette raison nous pensons que le niveau de Fermi doit être au-dessus du bas de la bande de conduction dans l'alliage à 6 % d'antimoine : seul le schéma 2 donne une valeur de η supérieure à 1 pour cet alliage. C'est pourquoi nous choisirons ce schéma d'interprétation pour $Bi_{0,94}\ Sb_{0,06}$.

Avec les choix qui ont été ainsi faits on obtient les valeurs de T_o, Δ , $C\alpha_{//}$, et η réunies dans le tableau ci-dessous.

% Sb	6	8	10	12	15
T_o (°K)	137	152	174	190	206
Δ (eV)	0,024	0,026	0,030	0,033	0,036
$10^6 \cdot C\alpha_{//}$ (u.e.m.)	5	6,7	9,5	6,2	
$\eta = \frac{2\zeta}{\Delta}$	1,2	0,80	0	0,5	0
$g = \frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}}$	1,8	2,7	4,3	3,1	?

Ce choix entraîne une progression régulière de T_o en fonction du taux d'antimoine, comme le montre la figure 49 : on obtient une droite, dont l'extrapolation donne, pour le bismuth pur, une largeur de bande interdite de 0,015 eV en bon accord avec la valeur de 0,0153 eV trouvée par Smith, Baroff, et Rowell (44).

La position du niveau de Fermi varie également de manière régulière, comme le montre la figure 54 (avec l'exception déjà signalée de l'alliage à 10 % d'antimoine) ; cet abaissement régulier du niveau de Fermi en fonction du taux d'antimoine est dû à l'abaissement progressif du sommet de la bande de trous "lourds".

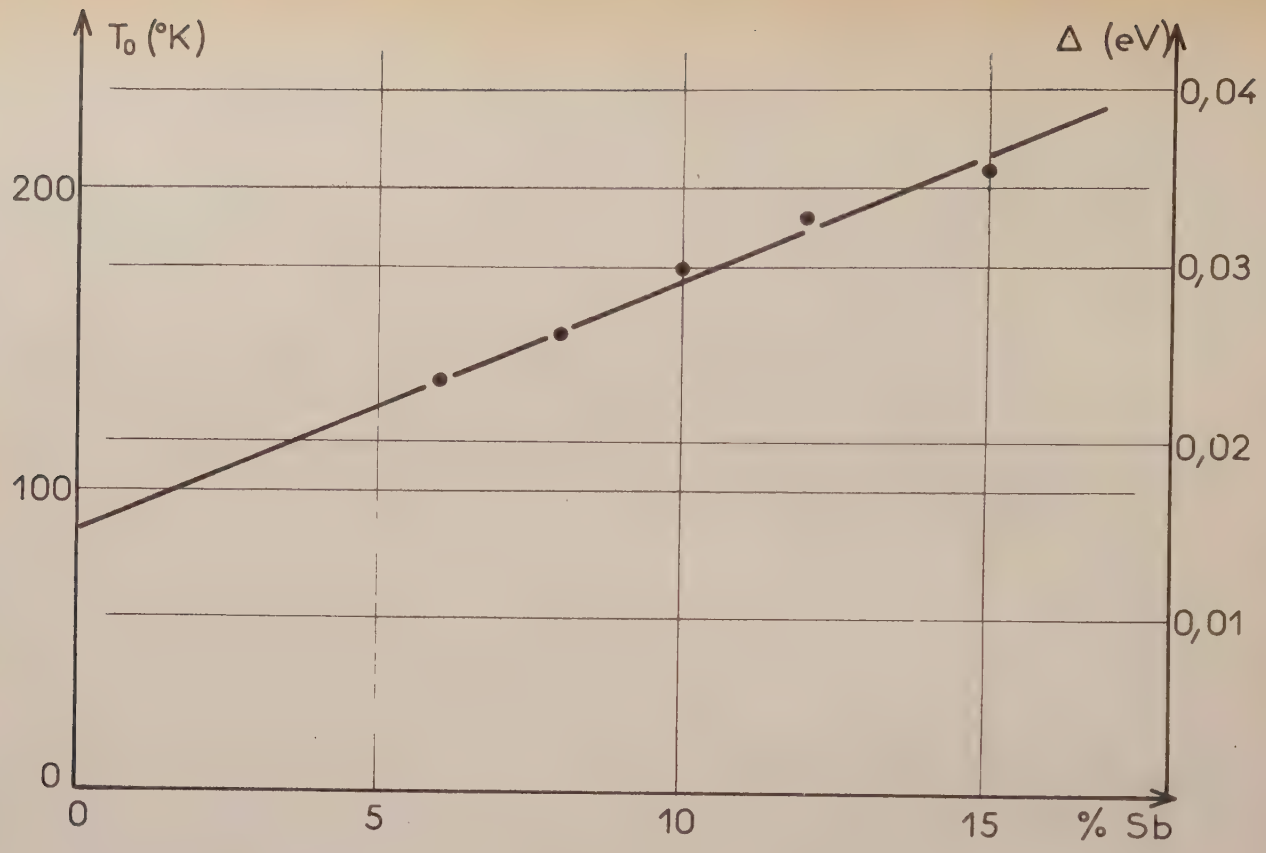


Figure 53

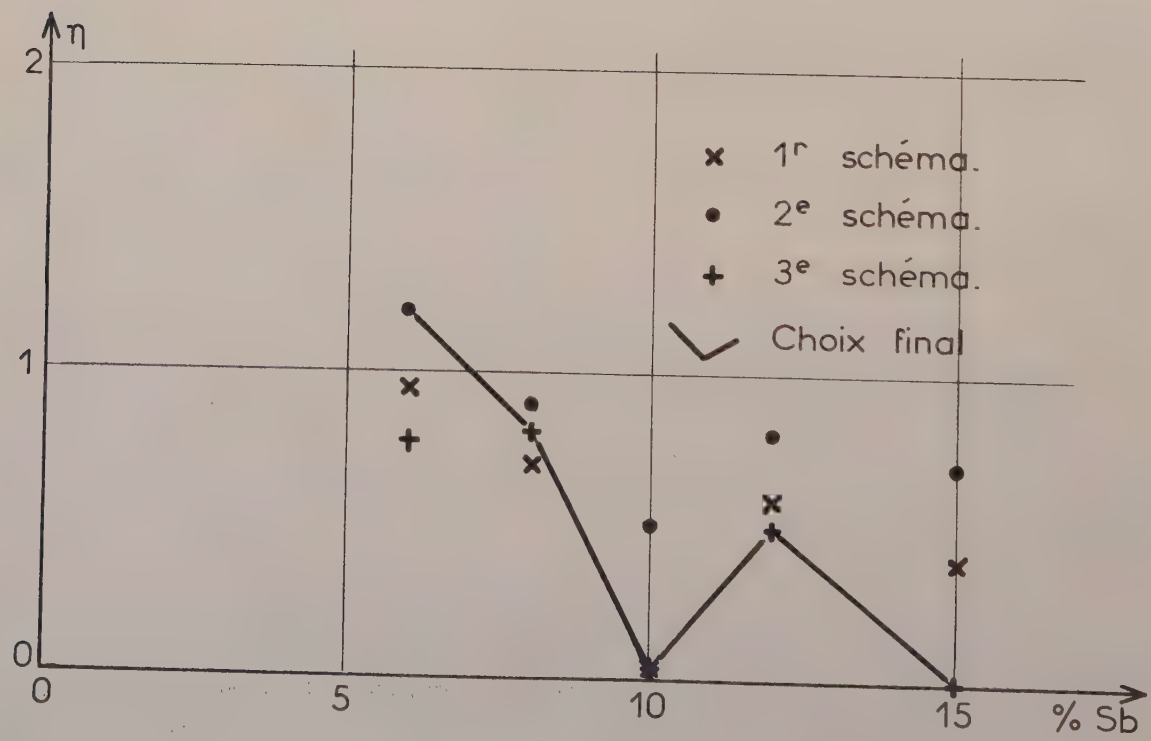


Figure 54

CONCLUSION

-:-:-:-:-:-

Nous avons donc pu analyser nos résultats expérimentaux sur le diamagnétisme et les propriétés galvanomagnétiques des alliages BiSb au moyen d'un modèle à trois porteurs (électrons, trous"légers",trous"lourds"), comme l'ont proposé Jain et bien d'autres chercheurs. Nous avons pu ainsi vérifier que la bande des trous"lourds" s'éloigne progressivement de la bande de conduction quand le taux d'antimoine x augmente : en effet les propriétés galvanomagnétiques montrent que le nombre de trous"lourds" à 77°K est une fonction décroissante de x. L'analyse des propriétés galvanomagnétiques nous a en outre permis d'évaluer les mobilités des divers porteurs de charge. Enfin le diamagnétisme montre que le niveau de Fermi s'abaisse régulièrement quand x augmente et que la largeur de la bande interdite (entre bande de conduction et bande de trous"légers") augmente un peu en fonction du taux d'antimoine tout en gardant des valeurs en bon accord avec celles trouvées par les auteurs antérieurs.

La première partie de ce travail a donc permis de compléter, confirmer ou préciser nos connaissances sur la structure de bandes des alliages BiSb mais n'a pas apporté de renseignements applicables à l'étude des carbones prégraphitiques comme nous l'avions espéré. Cet échec relatif nous parait du à deux différences essentielles entre ces deux séries de corps.

1°) Nous avons vu que dans l'alliage BiSb, trois types de porteurs doivent être envisagés pour expliquer les différents résultats, alors que deux suffisent dans le cas des carbones prégraphitiques : les électrons π de la bande de conduction et les trous de la bande de valence.

2°) Ces porteurs ont des masses effectives très anisotropes, (tout au moins les électrons) et ce facteur influe beaucoup sur les propriétés électroniques. Il est vraisemblable également que cette anisotropie varie en fonction du taux d'antimoine ce qui entraîne une inconnue supplémentaire dans les équations.

Nous avons montré que le diamagnétisme de BiSb présente tout de même de grandes analogies avec celui des carbones puisque nous l'avons ana-

lysé à partir d'équations du même type que celles qui interviennent dans le graphite. Ce sont donc plutôt nos connaissances relatives aux carbones qui nous ont permis d'apporter quelques éclaircissements sur la structure électronique des alliages BiSb, et non l'inverse, comme nous l'avions espéré en commençant ce travail.

Mais nous avions indiqué, dans notre introduction, qu'on pouvait envisager deux voies distinctes pour aboutir à une meilleure compréhension des carbones. La première ne nous a pas menés où nous le souhaitions, et il nous faut donc renoncer à trouver des monocristaux de BiSb dont les propriétés électroniques puissent simuler celles des carbones prégraphitiques.

Par contre, nous allons montrer dans la seconde partie de cette étude que, dans le cas des pyrocarbones dopés avec du bore, et contrairement à ce qui se passe pour tous les autres carbones "prégraphitiques" (39) on a de bonnes raisons de penser qu'un modèle unique permettra de rendre compte de l'ensemble des propriétés électroniques.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PYROCARBONES

DOPES AU BORE

CHAPITRE I

ETUDE EXPERIMENTALE

Ia - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES -

La résistivité électrique, la magnétorésistance, et l'effet Hall, de divers pyrocarbones borés ont fait l'objet de travaux au cours des récentes années (45). Mais, si l'on excepte quelques résultats donnés par Klein et ses collaborateurs (46), aucune étude systématique de l'évolution des propriétés électroniques, en fonction du taux de bore, n'a été publiée. Aucune tentative n'a été faite pour rendre compte, dans le cadre d'un modèle unique, de l'ensemble des propriétés électriques, magnétiques et galvanomagnétiques de ces solides.

Les échantillons de pyrocarbone boré nous ont été fournis par la Société "Le Carbone Lorraine"*. Ils ont été obtenus par pyrolyse d'un mélange de méthane et de borate de méthyle et déposés à 2100°C, et leur masse volumique varie de 2,20 à 2,23 $g.cm^{-3}$.

Le taux de bore a été évalué par spectroscopie d'une part, et par voie chimique (combustion en présence de chaux et dosage de l'acide borique au mannitol) d'autre part. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau XIV. Il s'agit naturellement du taux global de bore, et le taux de bore effectivement substitué au carbone dans le réseau graphitique peut lui être notablement inférieur. Il s'agit aussi d'une teneur moyenne, susceptible de fluctuations appréciables d'un échantillon à un autre découpé dans la même plaque de pyrocarbone.

L'étude de ces échantillons par diffraction des rayons X fournit la distance d_{002} entre couches graphitiques. Cette distance varie entre 3,411 et 3,424 Å, ce qui correspond à des taux de graphitation compris entre 19 et 33 %. On peut donc considérer que tous ces échantillons ont une structure pratiquement "bipériodique", sans organisation appréciable des couches les unes par rapport aux autres.

---

*Nous remercions vivement M. Tombrel qui a bien voulu nous envoyer ces échantillons.

TABLEAU XIV

Echantillons	Teneur moyenne en bore % massique	Provenance
40 A-S	0,04	Surface de la plaque de pyrocarbone
40 A-P	0,04	Intérieur " "
40 B-S	0,04	Surface " "
40 B-P	0,04	Intérieur " "
40 C-S	0,04	Surface " "
40 D-S	0,04	" " "
40 E-S	0,04	" " "
56 S	0,056	Surface " "
56 P	0,056	Intérieur " "
56 B-S	0,056	Surface " "
56 C-S	0,056	" " "
56 D-S	0,056	" " "
66 S	0,066	Surface " "
66 P	0,066	Intérieur " "
100 S	0,10	Surface " "
100 P	0,10	Intérieur " "
100 B-S	0,10	Surface " "
100 C-S	0,10	" " "
100 D-S	0,10	" " "
150 S	0,15	Surface " "
150 P	0,15	Intérieur " "
160*	0,15 à 0,17	?

* Cet échantillon, fourni également par la Société "Le Carbone Lorraine" a été déposé à 2100°C, mais il n'a pas été préparé exactement dans les mêmes conditions que les autres.

Ib - MESURE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES -

Chacun des échantillons étudiés se présente sous la forme d'une plaquette de 15 × 6 × 1 mm environ, la plus petite dimension étant normale au plan de dépôt du pyrocarbone. On désigne par $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ les susceptibilités magnétiques mesurées suivant les directions parallèle et perpendiculaire au plan de dépôt, et par $\Delta\chi$ l'anisotropie diamagnétique $\chi_{\perp} - \chi_{//}$.

L'anisotropie diamagnétique $\Delta\chi$ a été mesurée entre 77 et 1400°K par la méthode de l'angle critique de Krishnan (31) sur un appareil mis au point par E. Poquet (30), en utilisant comme référence des monocristaux d'orthodiphénylbenzène.

La susceptibilité $\chi_{//}$ a été mesurée, par la méthode de Faraday, entre 77 et 530°K grâce à une thermobalance magnétique mise au point au laboratoire (35).

La résistivité électrique $\rho_{//}$ (mesurée dans une direction parallèle au plan de dépôt), le coefficient de Hall A et la magnétorésistance $\frac{\Delta R}{R}$ (l'induction magnétique étant normale au plan de dépôt) ont été étudiés entre 77 et 298°K au moyen d'un appareil pratiquement identique à celui de Gromb (36). Il faut noter à ce propos que, si les mesures effectuées dans des conditions déterminées étaient reproductibles avec une excellente précision (mieux que 2 % en général), les résultats devenaient assez variables dès que l'on changeait la position des électrodes sur l'échantillon (tableau XV) : il semble donc que la répartition du bore soit déjà inhomogène à l'intérieur même de chaque échantillon. Les valeurs obtenues pour le coefficient de Hall sont donc entachées d'une erreur qui tient à la nature même des échantillons étudiés. Cette erreur est en général de l'ordre de 10 % mais peut atteindre 30 % dans les cas les plus défavorables. Quant aux erreurs de même origine sur les valeurs de $\rho_{//}$, elles sont en général encore plus importantes et peuvent atteindre 50 %.

L'étude des composantes $g_{//}$ (induction magnétique parallèle au plan de dépôt) et $g_{\perp}$ (induction normale au plan) du facteur de décomposition spectrale a été faite à température ordinaire, sur des bâtonnets découpés dans les échantillons précédents. Le spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) utilisé est un appareil commercial Varian équipé d'une double cavité de résonance. La mesure de la susceptibilité paramagnétique χ_p à 298°K a été menée après broyage des bâtonnets et dispersion de la poudre obtenue dans la silice ou la paraffine. Cette manière de procéder permet d'éliminer l'influence de l'effet de peau.

ECHANTILLON	$\frac{\Delta R}{R}$ (%) à 77°K	$\rho \times 10^6$ (Ω.m.) à 298°K
40 A-S	- 1,25	2,38 à 2,73 suivant position des électrodes
40 A-P		1,02 à 3,08 suivant position des électrodes
40 B-S	- 1,14	2,13 à 3,28 suivant position des électrodes
40 B-P	- 1,2	1,70 à 3,53 suivant position des électrodes
56-S	- 1,20	1,67 à 2,87 suivant position des électrodes
56-P	- 1,1	2,56 pour une seule position des électrodes
66-S	- 1,1	2,45 à 2,80 suivant position des électrodes
66-P	- 1,0	1,63 à 3,71 suivant position des électrodes
100-S	- 0,8	1,59 à 2,05 suivant position des électrodes
100-P	- 0,95	1,63 à 2,50 suivant position des électrodes
150-S	- 0,8	1,34 à 2,56 suivant position des électrodes
150-P	- 0,8	1,92 à 2,38 suivant position des électrodes

TABLEAU XV

Ic - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

A - Diamagnétisme -

Pacault, Poquet et Gasparoux ont montré (47) que la mesure de $\chi_{//}$ et $\Delta\chi$ en fonction de la température permet d'obtenir l'anisotropie diamagnétique "vraie" $\chi_3 - \chi_1$ des cristallites d'un pyrocarbone. En utilisant cette méthode, nous avons pu vérifier que, dans le cas des pyrocarbones étudiés ici, la composante χ_1 (dans le plan graphitique) du tenseur "susceptibilité diamagnétique" est effectivement indépendante de la température, et nous avons pu construire les courbes expérimentales donnant la variation de $\chi_3 - \chi_1$ en fonction de l'inverse $\frac{1}{T}$ de la température de mesure. Toutes ces courbes ont la même allure, et la figure (55) représente un certain nombre d'entre elles.

On observe l'aspect caractéristique déjà signalé par divers auteurs (47, 48), avec un maximum dont Mc Clure (49) avait théoriquement prévu l'existence.

On observe, en outre, que ce maximum est d'autant plus accentué que la teneur en bore est faible, et que la température T_M correspondant à ce maximum croît avec le taux de bore.

L'échantillon 160, dont les conditions de préparation sont différentes, se distingue nettement des autres par le comportement de son anisotropie diamagnétique.

B - Effet Hall et magnétorésistance -

La figure 56 qui correspond à trois exemples typiques, montre que le coefficient de Hall A varie peu avec la température de mesure. Il en est de même de la résistivité $\rho_{//}$ et de la magnétorésistance $\Delta R/R$. Le tableau XV réunit les valeurs expérimentales de $\rho_{//}$ à température ordinaire et de $\Delta R/R$ (pour une induction magnétique de 11 210 gauss), à 77°K pour certains échantillons.

Cette très faible variation thermique de A suggère que la conductivité de ces pyrocarbones n'est due qu'à un seul type de porteurs de charges : vraisemblablement les trous créés dans la bande de valence π par les accepteurs d'électrons que sont les atomes de bore.

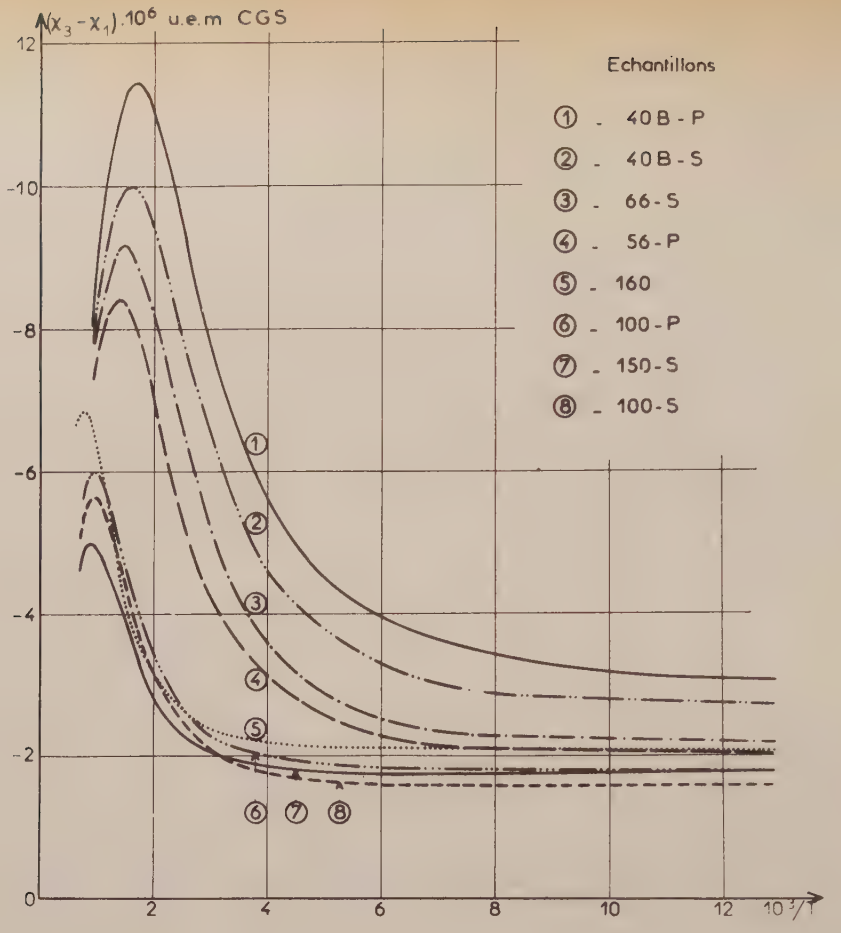


Figure 55

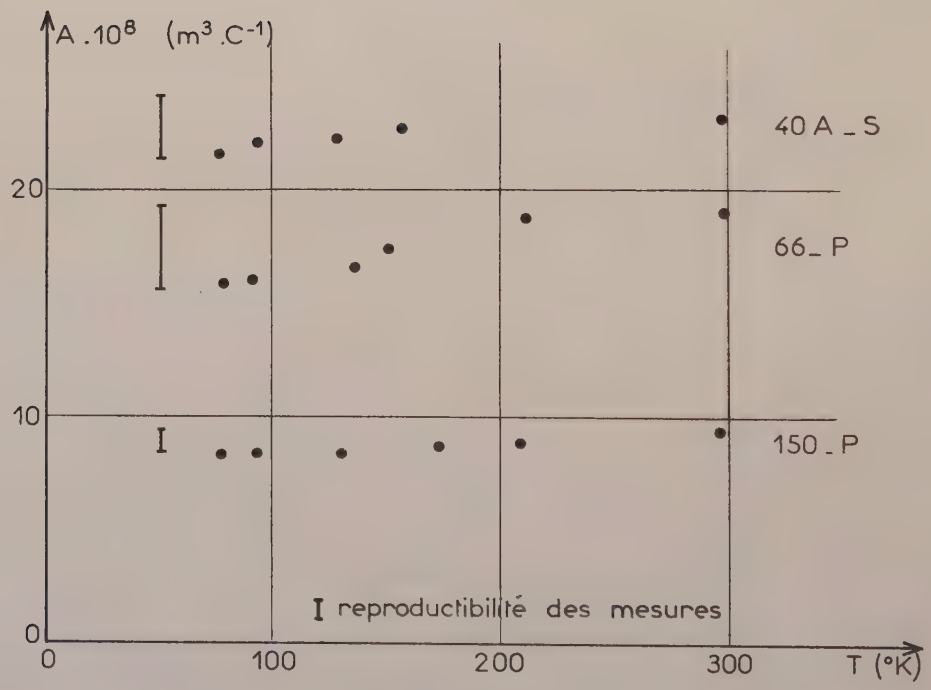


Figure 56

C - Paramagnétisme -

Le tableau XVI réunit les valeurs de $g_{//}$, $g_{\perp}$, $\Delta g = g_{\perp} - g_{//}$ et χ_p obtenues à température ordinaire pour quatre des échantillons étudiés. Bien que rendues très difficiles par l'élargissement des raies de résonance, les mesures faites à 77°K semblent montrer que χ_p dépend peu de la température.

Echantillon	Taux de bore	$g_{//}$	$g_{\perp}$	Δg	$10^8 \chi_p$ (CGS par g)
40 B-S	0,04 %	2,0029	2,0063	0,0034	0,88 ± 0,1
66-S	0,066 %	2,0029	2,0047	0,0018	1,04 ± 0,1
100-S	0,10 %	2,0024	2,0026	0,0002	2,30 ± 0,2
150-S	0,15 %	2,0022	2,0022	0	2,40 ± 0,2

TABLEAU XVI

On observe, comme on pouvait s'y attendre, une diminution de l'anisotropie Δg quand le taux de bore augmente. Il convient de remarquer cependant que $\Delta g = g_{\perp} - g_{//}$ n'est pas l'anisotropie "vraie" $g_3 - g_1$ du facteur g pour un cristallite. Il faudrait une étude précise de g et de Δg en fonction de la température pour déterminer $g_3 - g_1$ en utilisant la même méthode que pour $\chi_3 - \chi_1$. Les valeurs de $g_3 - g_1$ sont certainement plus importantes que celles de Δg. On observe aussi que g prend, lorsque le taux de bore est faible, des valeurs un peu supérieures au facteur g de l'électron libre : cela peut provenir de la désorientation des cristallites dans l'échantillon étudié ($g_{//} > g_1$) mais aussi de ce que g_1 est déjà relativement grand (2,0038) pour les pyrocarbones non borés de cette famille (50).

La susceptibilité paramagnétique χ_p croît en fonction du taux de bore. Cette évolution est parfaitement conforme à ce que laisse prévoir le fait que la densité des niveaux d'énergie au voisinage du niveau de Fermi croît au fur et à mesure que celui-ci s'abaisse loin de l'arête de la zone de Brillouin dans la bande de valence π du réseau graphitique.

CHAPITRE II

INTERPRETATION ET DISCUSSION

IIa - CONSIDERATIONS GENERALES -

A - Modèle du "graphite Turbostratique Déficitaire"

Nous nous sommes proposé de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux précédents au moyen du modèle du "graphite Turbostratique Déficitaire" (ou G.T.D.") (51).

Ce modèle, obtenu à partir de celui de Slonczewski et Weiss (52) (modèle "S.W") grâce à quelques simplifications, a en effet permis de rendre assez bien compte de l'anisotropie magnétique des pyrocarbones non dopés (53).

Il est caractérisé par la faiblesse des interactions qui s'exercent entre les couches graphitiques, et diffère donc peu du modèle plan de Haering et Wallace (54). En particulier, lorsque le niveau de Fermi est fortement abaissé (ce qui est précisément le cas de nos pyrocarbones dopés au bore), le modèle GTD et le modèle plan donnent presque le même résultat en ce qui concerne la susceptibilité paramagnétique χ_p et le coefficient de Hall A (l'une comme l'autre dépendent d'ailleurs fort peu de la température) :

$$(1) \qquad A = A_o = \frac{3 \pi c a^2 \gamma_o^2}{8 e \varepsilon_o^2} \quad \text{à } 0°K$$

$$(2) \qquad \chi_p = \chi_{p_o} = \frac{16 \varepsilon_o \mu_B^2}{3 \pi c a^2 \gamma_o^2} \quad \text{(par unité de volume) à } 0°K$$

μ_B est le magnéton de Bohr ; a et c sont les paramètres du réseau graphitique, et valent respectivement 2,46 Å et 6,82 Å pour les pyrocarbones étudiés ici ; γ_o est un paramètre d'interaction entre atomes voisins d'une même couche graphitique, généralement évalué à 2,8 eV ; et ε_o représente

l'écart énergétique entre le niveau de Fermi à 0°K et le sommet de la bande de valence π.

Malheureusement, ni le modèle plan, ni le modèle GTD, ne permettent un calcul simple de l'anisotropie diamagnétique. Certes des résultats satisfaisants ont été obtenus dans ce domaine, à partir du modèle GTD, pour les pyrocarbones non dopés (53), mais au prix d'approximations importantes qui ne sont certainement plus justifiées si ε_o est grand (taux de bore élevé).

Nous avons donc été amenés à rechercher de quelle manière le modèle GTD devait être simplifié afin de permettre le calcul théorique de l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones dopés au bore : quelques remarques de caractère semi-quantitatif nous ont guidés dans cette voie.

La figure 57 représente la variation de l'énergie électronique au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin, dans le cadre du modèle GTD. Pour les mouvements dans le plan graphitique, on sait que la masse effective moyenne des électrons d'énergie E décroît rapidement quand E se rapproche du sommet de la bande de valence (E=0). Elle est particulièrement faible dans la région $2\gamma_1 > E > -2\gamma_1$.

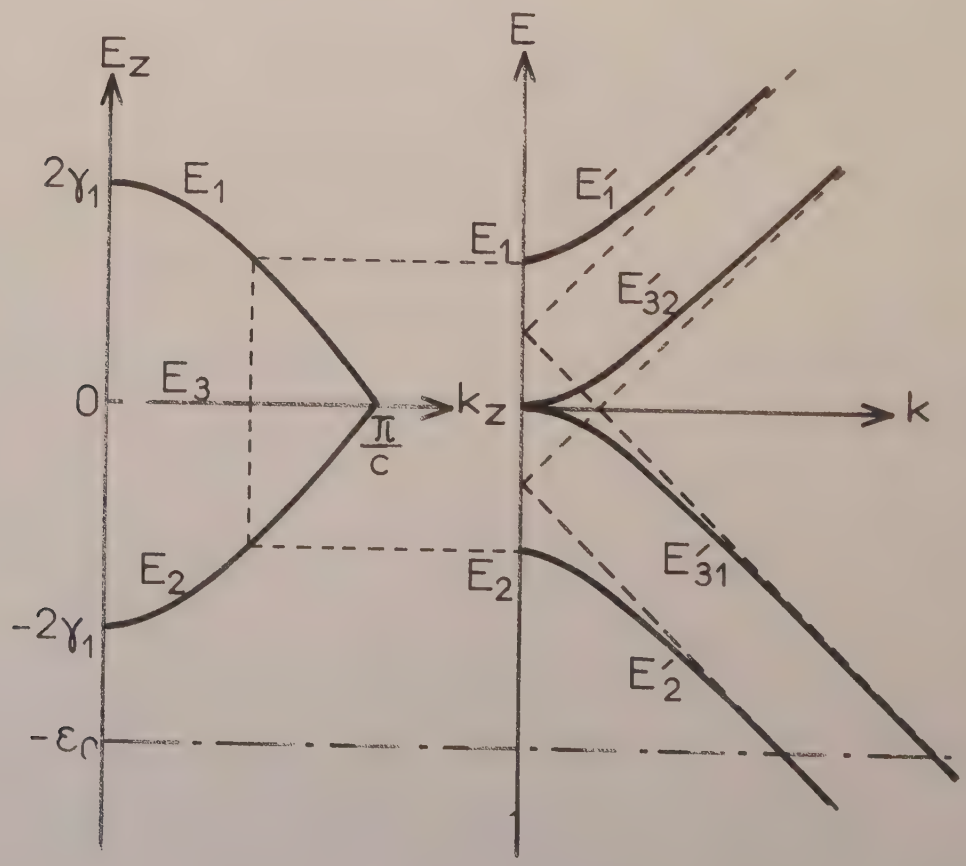


Figure 57

CHAPITRE II

INTERPRETATION ET DISCUSSION

IIa - CONSIDERATIONS GENERALES -

A - Modèle du "graphite Turbostratique Déficitaire"

Nous nous sommes proposé de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux précédents au moyen du modèle du "graphite Turbostratique Déficitaire" (ou G.T.D.") (51).

Ce modèle, obtenu à partir de celui de Slonczewski et Weiss (52) (modèle "S.W") grâce à quelques simplifications, a en effet permis de rendre assez bien compte de l'anisotropie magnétique des pyrocarbones non dopés (53).

Il est caractérisé par la faiblesse des interactions qui s'exercent entre les couches graphitiques, et diffère donc peu du modèle plan de Haering et Wallace (54). En particulier, lorsque le niveau de Fermi est fortement abaissé (ce qui est précisément le cas de nos pyrocarbones dopés au bore), le modèle GTD et le modèle plan donnent presque le même résultat en ce qui concerne la susceptibilité paramagnétique χ_p et le coefficient de Hall A (l'une comme l'autre dépendent d'ailleurs fort peu de la température) :

$$(1) \qquad A = A_o = \frac{3 \pi c a^2 \gamma_o^2}{8 e \varepsilon_o^2} \quad \text{à } 0°K$$

$$(2) \qquad \chi_p = \chi_{p_o} = \frac{16 \varepsilon_o \mu_B^2}{3 \pi c a^2 \gamma_o^2} \quad \text{(par unité de volume) à } 0°K$$

μ_B est le magnéton de Bohr ; a et c sont les paramètres du réseau graphitique, et valent respectivement 2,46 Å et 6,82 Å pour les pyrocarbones étudiés ici ; γ_o est un paramètre d'interaction entre atomes voisins d'une même couche graphitique, généralement évalué à 2,8 eV ; et ε_o représente

l'écart énergétique entre le niveau de Fermi à 0°K et le sommet de la bande de valence π.

Malheureusement, ni le modèle plan, ni le modèle GTD, ne permettent un calcul simple de l'anisotropie diamagnétique. Certes des résultats satisfaisants ont été obtenus dans ce domaine, à partir du modèle GTD, pour les pyrocarbones non dopés (53), mais au prix d'approximations importantes qui ne sont certainement plus justifiées si ε_o est grand (taux de bore élevé).

Nous avons donc été amenés à rechercher de quelle manière le modèle GTD devait être simplifié afin de permettre le calcul théorique de l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones dopés au bore : quelques remarques de caractère semi-quantitatif nous ont guidés dans cette voie.

La figure 57 représente la variation de l'énergie électronique au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin, dans le cadre du modèle GTD. Pour les mouvements dans le plan graphitique, on sait que la masse effective moyenne des électrons d'énergie E décroît rapidement quand E se rapproche du sommet de la bande de valence (E=0). Elle est particulièrement faible dans la région $2\gamma_1 > E > -2\gamma_1$.

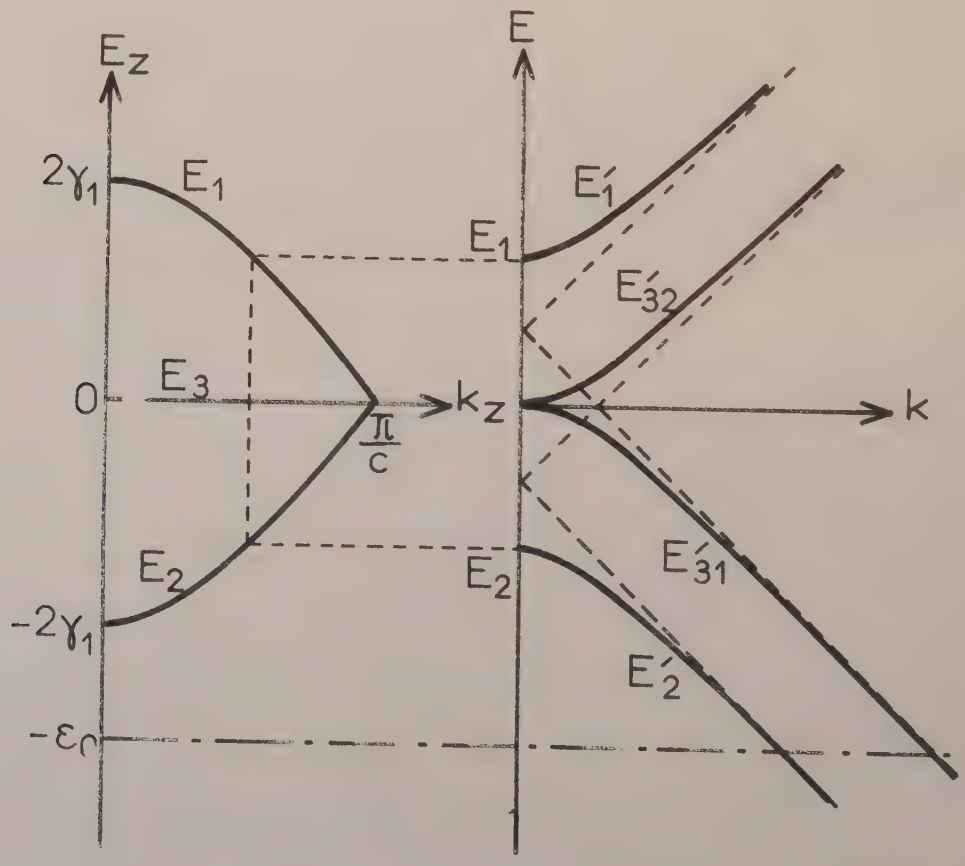


Figure 57

Par conséquent, lorsque, par suite du dopage, le niveau de Fermi à 0°K ($E = -\varepsilon_o$) est très loin au-dessous du sommet de la bande de valence, il se trouve dans une "région de forte masse effective". Il en résulte une faible anisotropie diamagnétique à basse température. Au contraire, à plus haute température, l'excitation thermique peut amener quelques électrons dans la "zone de faible masse effective" voisine de $E = -2\ \gamma_1$, produisant ainsi un fort diamagnétisme. Ce phénomène sera d'autant moins important, et se produira à température d'autant plus élevée, que le niveau de Fermi est plus bas, c'est-à-dire que le pyrocarbone est plus fortement dopé.

On voit donc qu'un tel comportement est qualitativement semblable à celui qui est illustré par la figure 55.

Ces considérations nous ont permis de simplifier le modèle GTD et d'obtenir un modèle "bidimensionnel à trois bandes" (ou "B.3.B.") (55) dont l'anisotropie diamagnétique, facilement calculable, se comporte comme celle des pyrocarbones borés.

B - Anisotropie magnétique du modèle B.3.B.

Ce modèle est constitué par un gaz bidimensionnel de porteurs de charges mobiles dans le plan graphitique, où leurs masses effectives m^* dépendent de l'énergie E de la manière suivante, illustrée par la figure 58 :

$$|E| > \frac{\Delta E}{2} : m^* = \frac{m}{\alpha} \qquad (\alpha > 1)$$

$$|E| < \frac{\Delta E}{2} : m^* = \frac{m}{\alpha'} \qquad (\alpha' >> \alpha)$$

m étant la masse de l'électron, et les paramètres ΔE, α, α' devant être déterminés par confrontation avec l'expérience, de même que le paramètre ε_o qui définit la position du niveau de Fermi à 0°K ($-\varepsilon_o < -\frac{\Delta E}{2}$).

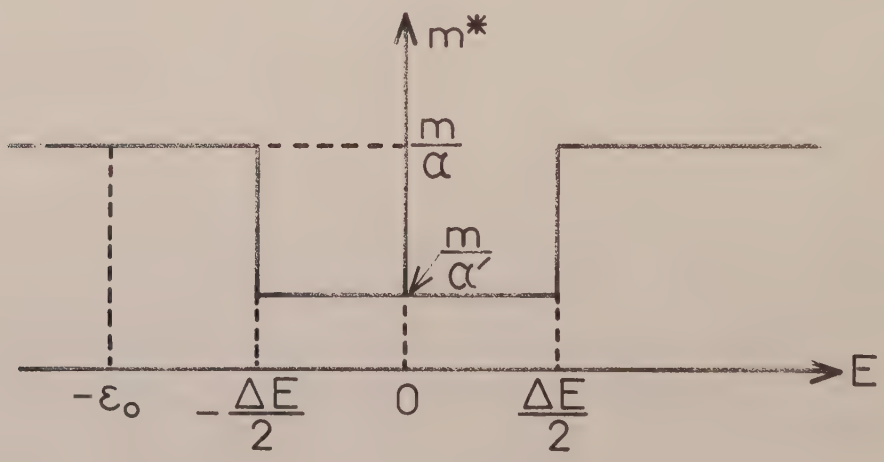


Figure 58

Compte-tenu de ce qui a été exposé plus haut, le paramètre $\Delta E/2$ doit pouvoir être approximativement assimilé à $2\gamma_1$. Quant aux masses effectives $\frac{m}{\alpha}$ et $\frac{m}{\alpha'}$, elles doivent à peu près correspondre respectivement aux masses effectives de la bande E'_2 au voisinage du niveau de Fermi ($E = -\varepsilon_o$) et au voisinage du sommet de E_2 ($E = -2\gamma_1$) (Fig. 57). Les trous de la bande E'_{31} peuvent en effet être négligés, au moins en première approximation, parce que leur masse effective est généralement très supérieure à celle des trous de E'_2 qui ont la même énergie. On verra cependant plus loin que cette approximation peut n'être

pas justifiée lorsque ε_o est grand.

Il est facile de calculer (55) l'anisotropie diamagnétique de ce modèle. Il vient :

$$(3) \qquad \chi_3 - \chi_1 = K_o \left[1 + \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \right) \left| F'_o (\eta + \delta) - F'_o (\eta - \delta) \right| \right]$$

$$(4) \qquad \text{Avec} \begin{cases} K_o = - \dfrac{e^2 \alpha}{12\pi m} \\ F'_o(x) = \dfrac{1}{1 + e^{-x}} \qquad\qquad \delta = \dfrac{\Delta E}{2kT} \end{cases}$$

Le niveau de Fermi ηkT à la température T est lié à T par l'équation :

$$(5) \qquad \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{\varepsilon_o}{kT} - \delta \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \right) + \eta = \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \right) \text{Log} \frac{1 + e^{-\delta - \eta}}{1 + e^{\eta - \delta}}$$

Les relations (3) et (5) permettent d'obtenir sans difficulté $\chi_3 - \chi_1$ à toute température en fonction des paramètres ΔE, ε_o, α et α', mais les calculs sont assez pénibles. Fort heureusement, ces formules se simplifient grandement dans l'approximation des hautes ou des basses températures.

A basse température, on peut écrire (17) :

$$(3') \qquad (\chi_3 - \chi_1)_{\text{basse temp.}} = K_o \left[1 + \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \right) \exp. \left(\frac{\frac{\Delta E}{2} - \varepsilon_o}{kT} \right) \right]$$

A haute température, $\eta \to 0$, et l'on a pratiquement :

$$(3'') \qquad (\chi_3 - \chi_1)_{\text{haute temp.}} = K_o \left[1 + \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1 \right) \frac{\Delta E}{4kT} \right]$$

Les équations (3') et (3") permettent de construire des courbes théoriques qui doivent, si le modèle proposé est satisfaisant, coïncider avec les courbes expérimentales $\chi_3 - \chi_1 = f(1/T)$ dans les régions de basse et de haute températures respectivement.

IIb - INTERPRETATION DES RESULTATS -

A - Effet Hall et Paramagnétisme -

On a vu que le coefficient de Hall et le paramagnétisme des pyrocarbones borés étudiés ici dépendent fort peu de la température. Ce résultat est déjà conforme à ce que laisse prévoir le modèle G.T.D.

En outre, les formules (1) et (2) sont très simples et permettent immédiatement d'obtenir, à partir des résultats expérimentaux les valeurs de ε_o qui caractérisent la position du niveau de Fermi (en prenant pour γ_o la valeur usuelle de 2,8 eV).

En pratique malheureusement, les mesures de χ_p et de A sont, nous l'avons vu, peu précises : en particulier, le coefficient de Hall obtenu dépend de la position des électrodes sur l'échantillon, ce qui traduit sans doute une répartition très inhomogène du bore. Il en résulte que les valeurs de ε_o tirées de ces deux propriétés sont assez incertaines : le tableau XVII les réunit et l'on voit qu'elles sont souvent très dispersées pour un même échantillon.

ECHANTILLON	ε_o(eV) d'après A (suivant position des électrodes)	ε_o(eV) d'après χ_p
40 A-S	0,0975 - 0,0995 - 0,1035 -	
40 A-P	0,074 - 0,080 - 0,082 - 0,084	
40 B-S	0,068 - 0,0785 - 0,089 - 0,090	0,067
40 B-P	0,075 - 0,093 - 0,0995 -	
56-S	0,093 - 0,099 - 0,109 - 0,111	
56-P	0,099	
66-S	0,095 - 0,100 - 0,1045 - 0,105	0,079
66-P	0,104 - 0,111 - 0,113	
100-S	0,164 - 00,170 - 0,1765 - 0,179	0,176
100-P	0,150 - 0,168 - 0,1745 - 0,214	
150-S	0,1755 - 0,201 - 0,206 - 0,208	0,184
150-P	0,1545 - 0,1575 - 0,159 - 0,163	

TABLEAU XVII

Valeurs de ε_o obtenues à partir du coefficient de Hall A et de la susceptibilité paramagnétique χ_p(à 298°K) dans le cadre du modèle G.T.D.

Tout au moins peut-on constater que les valeurs issues de χ_p sont assez proches de celles fournies par A.

B - Anisotropie diamagnétique -

Les mesures de $\Delta\chi$ sont par contre extrêmement précises, et les valeurs de $\chi_3 - \chi_1$ que l'on en tire le sont presque autant. La confrontation avec les prévisions théoriques du modèle B.3.B. est donc particulièrement intéressante.

Les points représentant la variation thermique expérimentale de $\chi_3 - \chi_1$ pour certains des 22 échantillons ont été représentés sur les figures 59 à 64. On a également représenté sur ces figures les courbes théoriques issues des formules (3') et (3") : dans chaque cas, le calcul a été fait en utilisant les valeurs des paramètres, α',α , Δ E et ε_o qui donnent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux, et ces valeurs ont été indiquées sur chaque figure.

On constate un accord remarquable entre les valeurs issues de l'expérience et les courbes théoriques, non seulement aux températures très basses ou très élevées, mais dans la plus grande partie du domaine thermique étudié : le passage de l'approximation des basses températures à celle des hautes températures se fait dans un intervalle de 300 à 500° seulement, au voisinage de T_M. L'accord n'est pas moins bon pour les autres échantillons, non représentés ici.

Il est vrai qu'à très haute température, les points expérimentaux paraissent se placer systématiquement un peu au-dessous de la droite d'équation (3") : mais ces valeurs légèrement trop faibles de l'anisotropie diamagnétique à très haute température ont déjà été observées pour la plupart des carbones, et Poquet (56) en a proposé une explication (fondée sur l'effet de dilatation thermique du réseau graphitique) qui semble satisfaisante.

On peut donc considérer que le modèle G.T.D., sous sa forme simplifiée de modèle bidimensionnel à 3 bandes, rend compte de manière très satisfaisante du diamagnétisme des pyrocarbones borés.

Les valeurs des paramètres ε_o, ΔE, α, et α', obtenues pour l'ensemble des échantillons, sont réunies dans le tableau XVIII.

Il reste à comparer les valeurs de ε_o issues du diamagnétisme avec celles fournies par le paramagnétisme et l'effet Hall, puis à examiner d'une manière générale la signification des valeurs obtenues pour les divers paramètres.

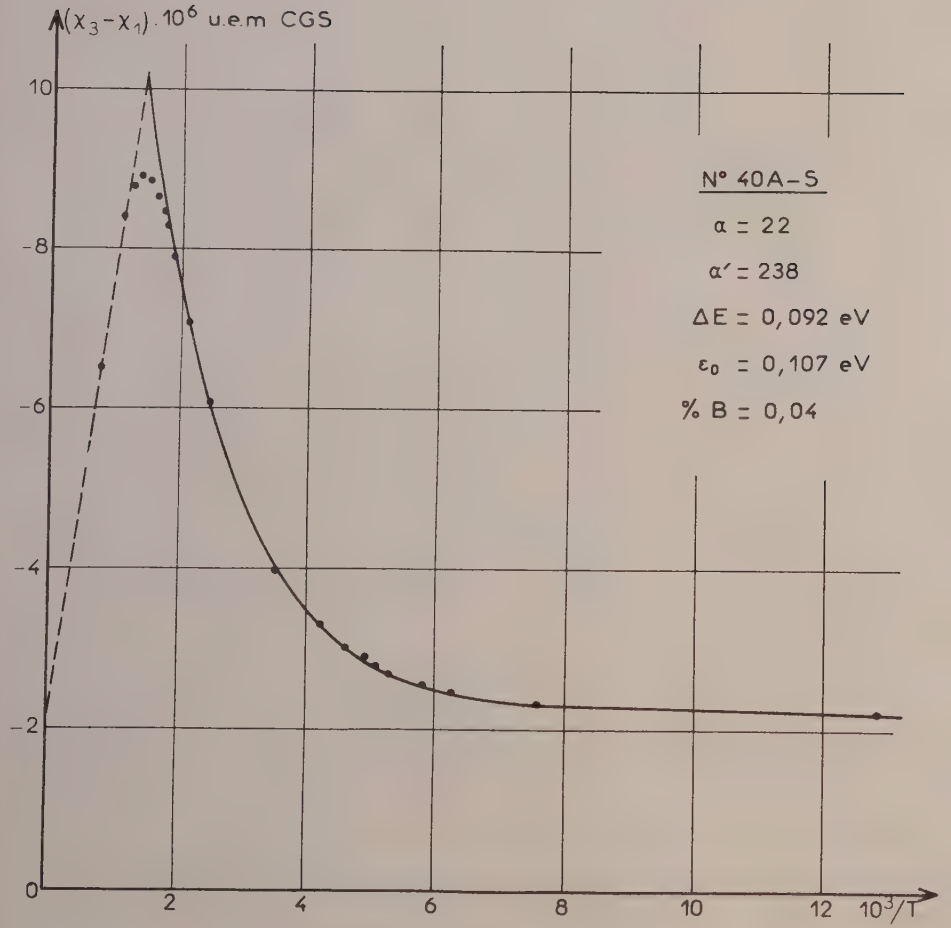


Figure 59

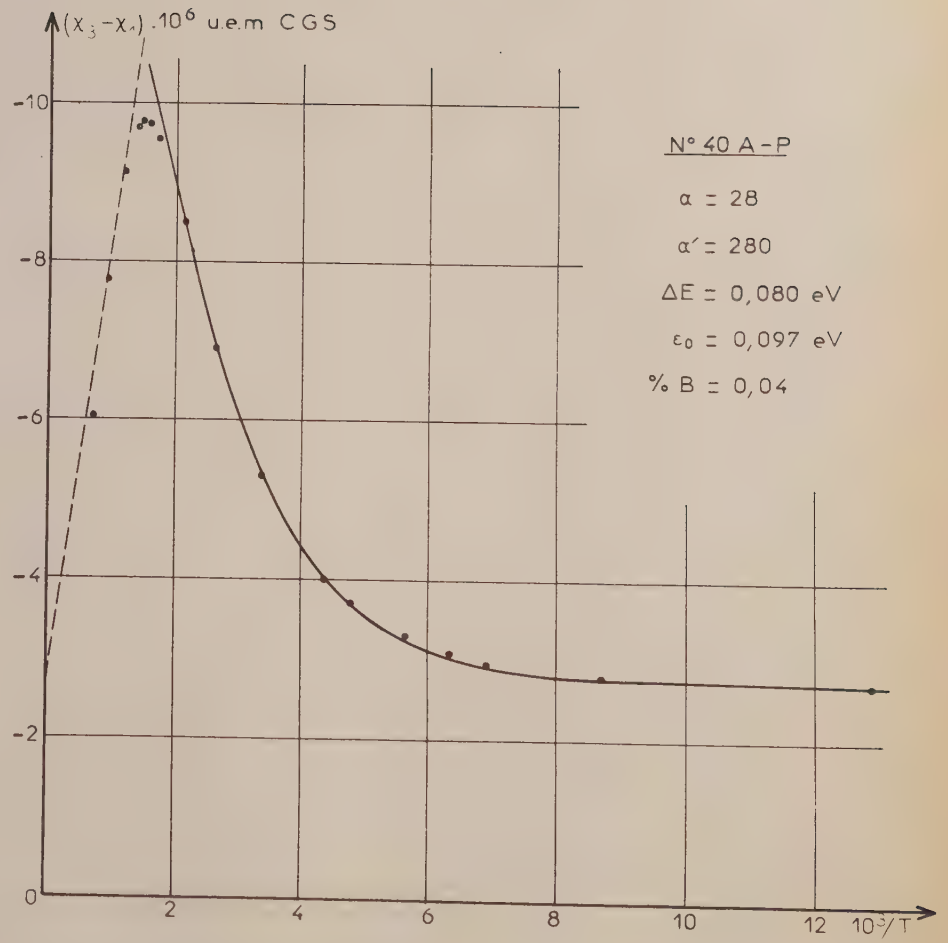


Figure 60

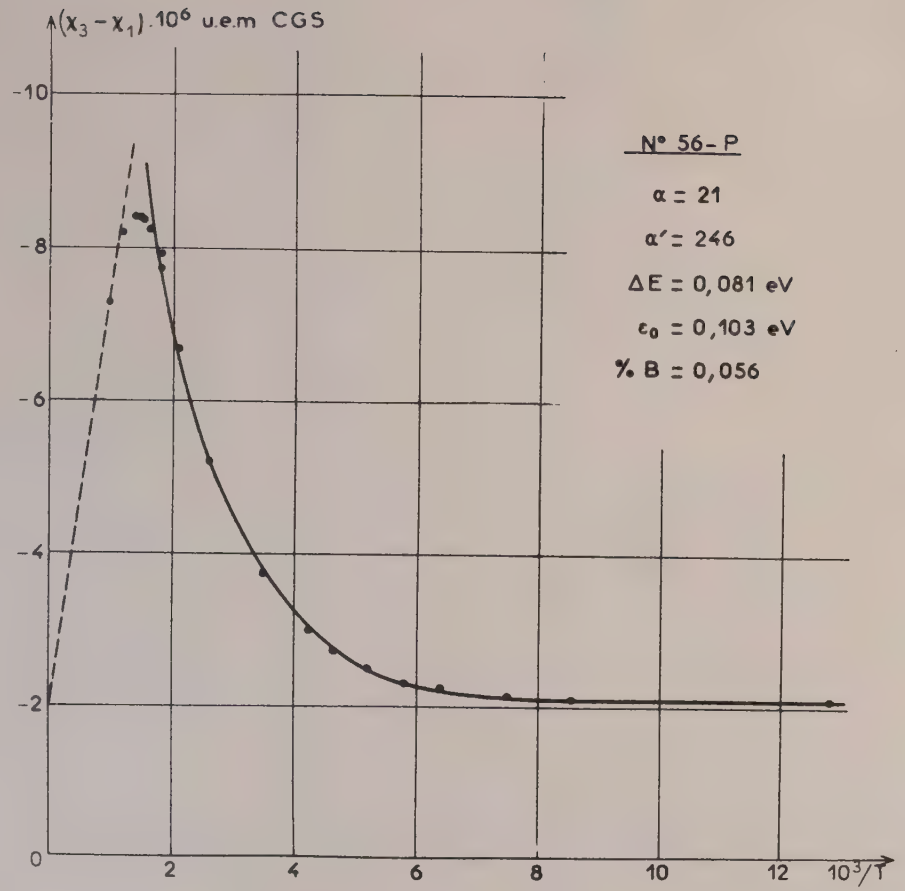


Figure 61

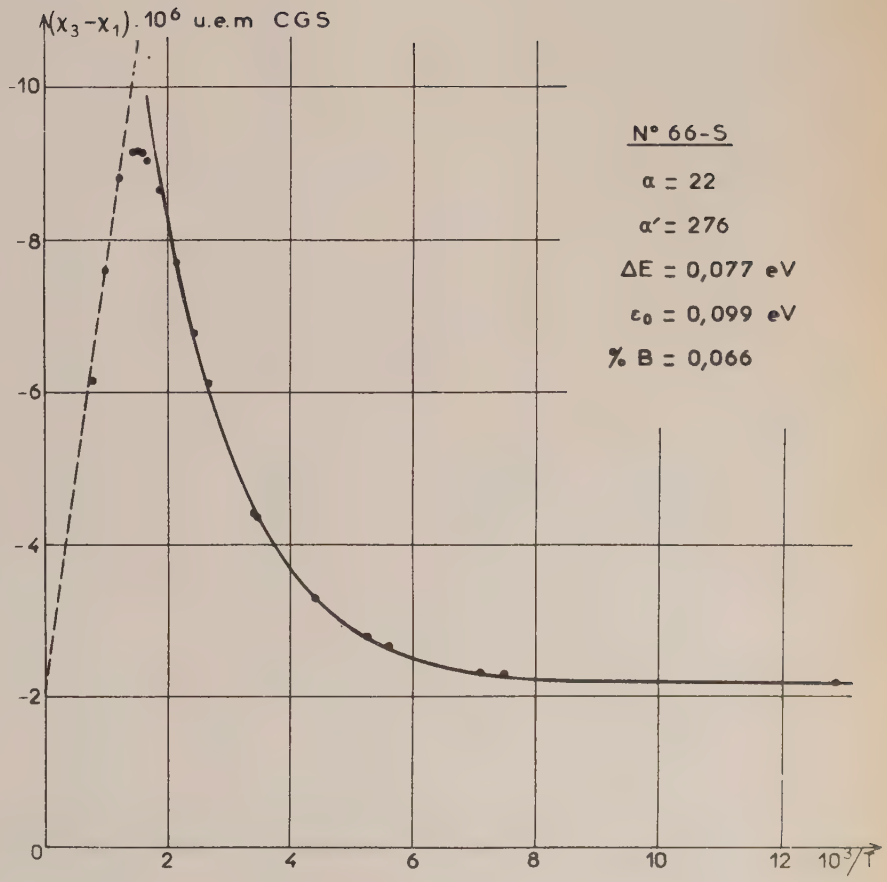


Figure 62

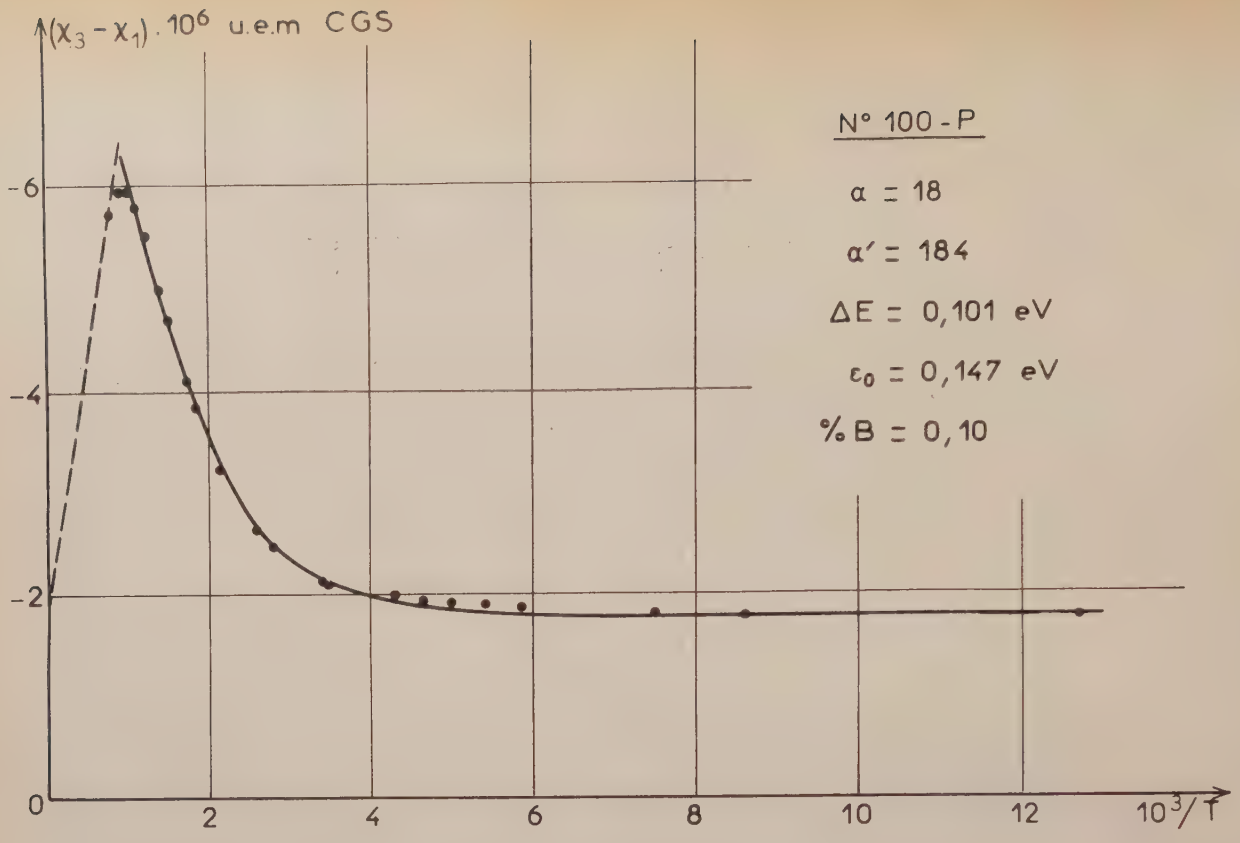


Figure 63

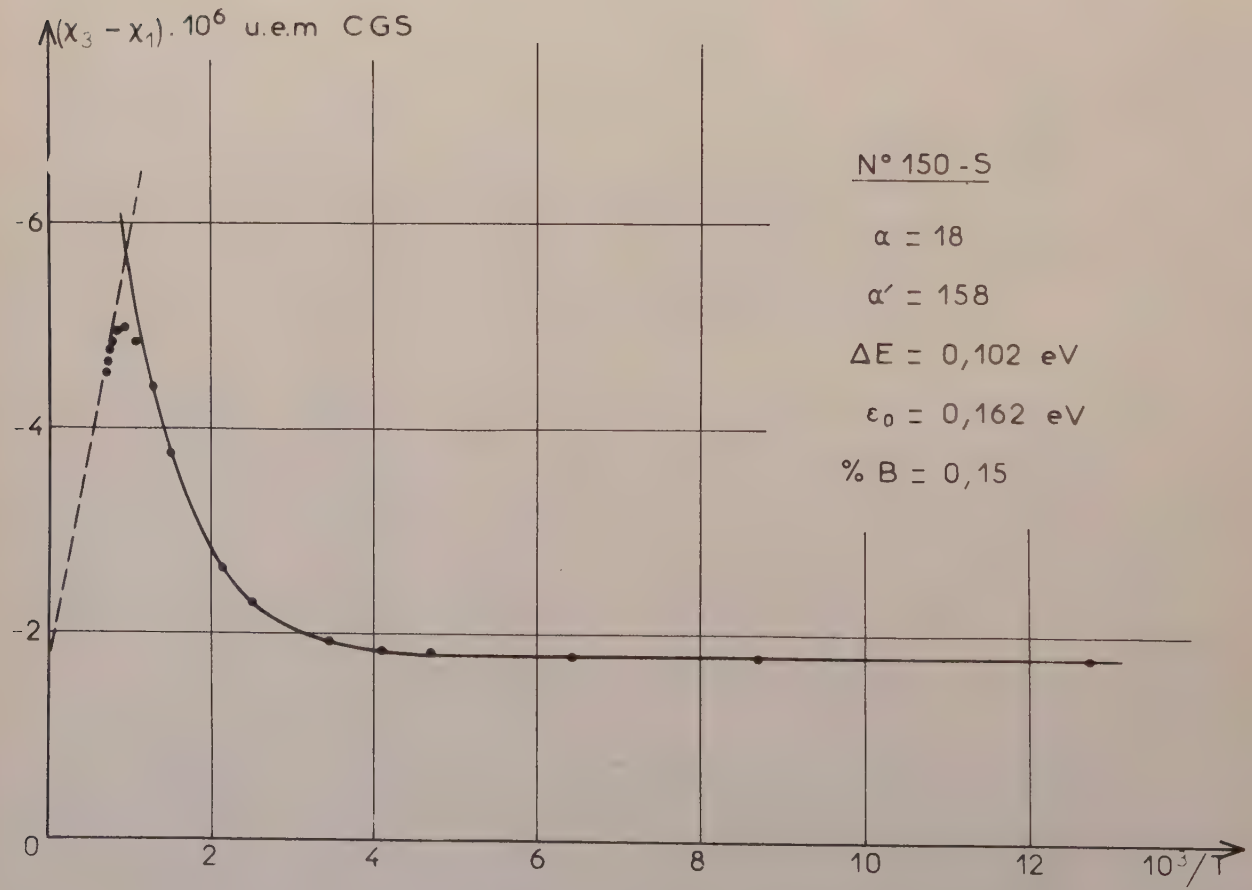


Figure 64

Echantillons	ε_o(eV)	ΔE(eV)	α	α'
40 A-S	0,107	0,092	22	238
40 A-P	0,097	0,080	28	280
40 B-S	0,092	0,081	28	270
40 B-P	0,088	0,074	31	310
40 C-S	0,095	0,064	26	354
40 D-S	0,092	0,067	25	324
40 E-S	0,095	0,080	24	268
56 S	0,104	0,082	20	284
56 P	0,103	0,081	21	246
56 B-S	0,101	0,061	20	336
56 C-S	0,100	0,067	23	370
56 D-S	0,102	0,065	20	322
66 S	0,099	0,077	22	276
66 P	0,104	0,088	22	238
100 S	0,148	0,116	16	159
100 P	0,147	0,101	18	184
100 B-S	0,150	0,116	18	168
100 C-S	0,146	0,091	20	230
100 D-S	0,148	0,090	17	202
150 S	0,162	0,102	18	158
150 P	0,146	0,098	21	196
160	0,190	0,155	21	184

TABLEAU XVIII

Valeurs des paramètres déterminées à partir du diamagnétisme.

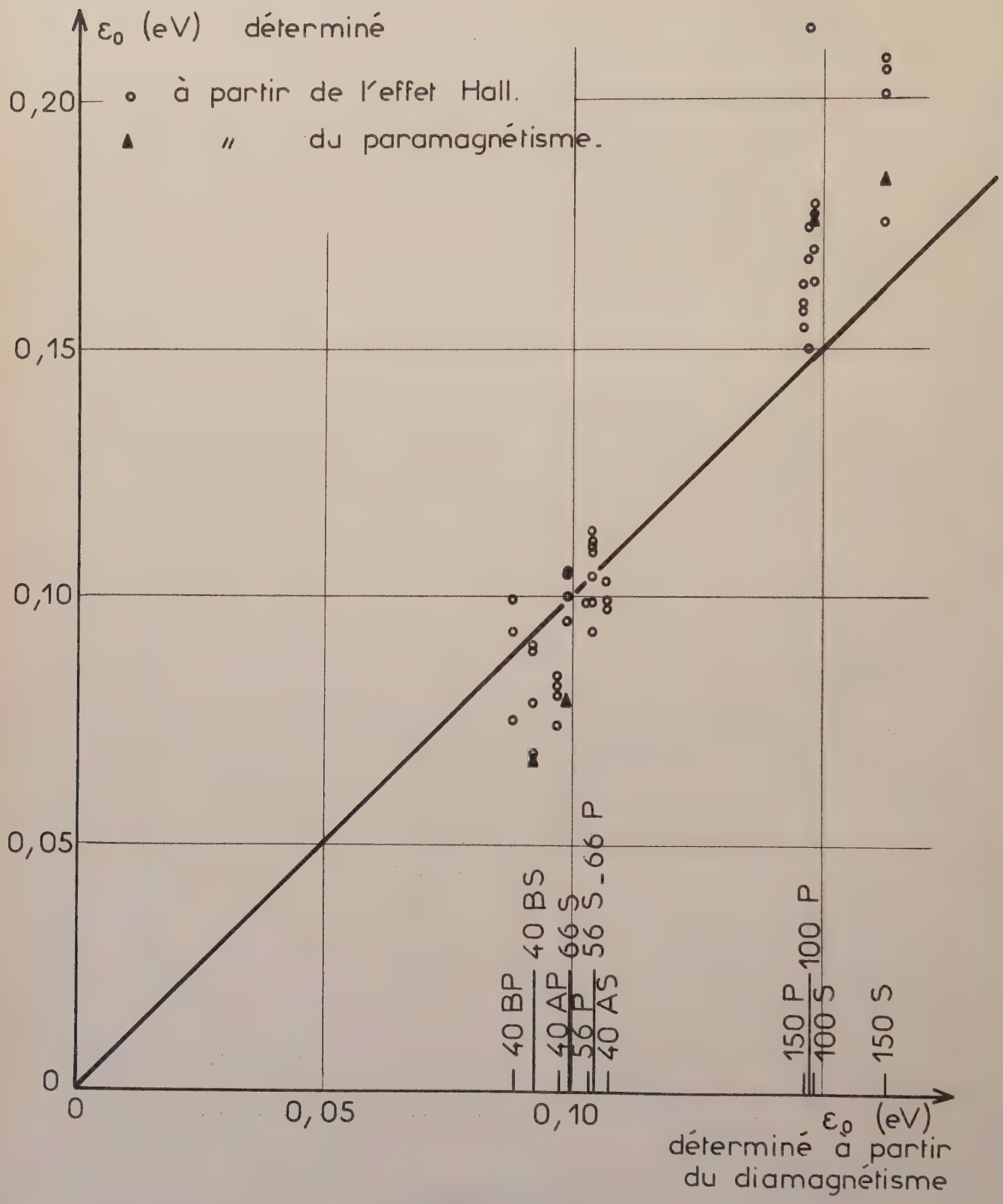

ε_0 (eV) déterminé
à partir de l'effet Hall.
" du paramagnétisme.
0,20
0,15
0,10
0,05
0
0
0,05
0,10
40 BP
40 BS
40 AP
66 S
56 P
56 S - 66 P
40 AS
150 P
100 P
100 S
150 S
ε_0 (eV)
déterminé à partir
du diamagnétisme

Figure 65

IIc - CONCLUSIONS -

A - Position du niveau de Fermi -

On a représenté sur la figure 18 les valeurs de ε_o obtenues à partir de l'effet Hall et du paramagnétisme de chaque échantillon (tableau XVII) en fonction des valeurs de ε_o tirées du diamagnétisme du même échantillon (tableau XVIII). Si les deux groupes de propriétés conduisaient exactement aux mêmes valeurs de ε_o, les points de la figure 65 seraient tous alignés sur la bissectrice des axes de coordonnées : il n'en est pas tout à fait ainsi, mais compte-tenu de la grande dispersion des valeurs expérimentales du coefficient de Hall d'un même échantillon, on peut considérer que l'accord est satisfaisant entre les deux groupes de valeurs de ε_o.

Pour les taux de bore élevés, les valeurs de ε_o tirées de l'effet Hall sont toujours un peu supérieures à celles issues du diamagnétisme. Ce léger écart systématique pourrait provenir de ce que la conductivité du pyrocarbone augmente avec ε_o et que par suite, dans un échantillon inhomogène, le courant électrique passe préférentiellement dans les zones où ε_o est le plus grand : les mesures d'effet Hall conduiraient donc à des valeurs un peu trop fortes de ε_o.

En tout cas, l'écart entre les deux groupes de valeurs de ε_o ne dépasse jamais 25 %, même dans les cas les plus défavorables. On peut donc conclure que le modèle utilisé rend compte de manière satisfaisante à la fois du magnétisme (dia et para) et de l'effet Hall des pyrocarbones dopés avec du bore.

Comme les valeurs de ε_o tirées du diamagnétisme sont beaucoup plus précises que les autres, ce sont elles que nous utiliserons désormais pour caractériser la position du niveau de Fermi des divers échantillons.

Nous pouvons d'abord nous en servir pour évaluer le déficit électronique, c'est-à-dire pratiquement la proportion d'atomes de bore effectivement substitués au carbone dans le réseau. Le nombre N_o de trous dans la bande de valence à 0°K est en effet donné par la formule (1) puisque $A_o = 1/N_o e$. Connaissant ε_o (diamagn.) nous obtenons donc N_o pour chaque échantillon, et en comparant cette valeur au taux global de bore de l'échantillon, nous en tirons "l'efficacité" du dopage. Ces divers résultats ont été réunis dans le tableau XIX. On constate que l'efficacité du dopage ne semble pas varier de manière systématique en fonction du taux de bore. Par contre, elle est généralement plus élevée pour les échantillons pris à la surface de la plaque de pyrocarbone que pour ceux découpés en profondeur.

Echantillon	Taux global de bore (atomes %)	Nombre total d'atomes de B par cm^3 ($x10^{-19}$)	$10^{-19} N_o$ (par cm^3)	Efficacité du dopage (%)
40 A-S	0,044	4,9	3,06	62,5
40 A-P	0,044	4,9	2,51	51
40 B-S	0,044	4,9	2,26	46
40 B-P	0,044	4,9	2,07	42
56-S	0,062	6,9	2,885	42
56-P	0,062	6,9	2,83	41
66-S	0,073	8,1	2,62	32
66-P	0,073	8,1	2,885	35,5
100-S	0,11	12,2	5,85	48
100-P	0,11	12,2	5,77	47
150-S	0,166	18,4	6,995	38
150-P	0,166	18,4	5,69	31
160	0,16 à 0,19	18,4 à 20,7	9,64	46,5 à 52,5

TABLEAU XIX

Efficacité du dopage au bore.

Ce résultat est probablement dû à ce que, dans une plaque donnée de pyrocarbone, la surface a toujours été chauffée moins longtemps, et à moins haute température, que l'intérieur : or, il a été constaté (57) que la prolongation du traitement thermique d'un carbone boré produit toujours une diminution du taux de bore effectivement substitué.

L'efficacité du dopage des pyrocarbones oscille entre 30 et 60 % : ces valeurs sont nettement supérieures à celles qu'on obtient (57) lorsqu'on dope un carbone ou un graphite monocristallin par imprégnation d'acide borique suivie de traitement thermique ; mais elles restent inférieures à l'efficacité du dopage réalisé par Soule par diffusion directe de bore dans un monocristal de graphite (58). La technique de préparation de ces pyrocarbones, où le bore est déposé en même temps que le carbone lui-même, constitue évidemment un facteur d'efficacité du dopage, mais les défauts du réseau restent sans doute encore assez nombreux pour gêner la diffusion des hétéro-atomes et empêcher leur substitution complète et homogène aux atomes de carbone.

B - Mobilité des porteurs de charges -

Les pyrocarbones borés considérés ici ont un niveau de Fermi tellement abaissé que l'on peut négliger les électrons excités dans la bande de conduction et ne tenir compte que de la conductivité due aux trous positifs de la bande de valence. Dans ces conditions, la mobilité μ de ces trous est égale au rapport $A/\rho_{//}$ du coefficient de Hall à la résistivité électrique.

Mais les valeurs expérimentales de A sont tellement dispersées qu'elles ne peuvent permettre une détermination précise de μ. Il nous a donc paru préférable d'utiliser les valeurs de A calculées, au moyen de la formule (1), à partir des valeurs de ε_o tirées de l'anisotropie diamagnétique.

Les points correspondants aux valeurs de μ ainsi obtenues ont été portés sur la figure 66 qui représente l'évolution de μ en fonction de ε_o. Si l'on excepte quelques valeurs anormalement élevées de la mobilité, attribuables à des résistivités anormalement faibles (inhomogénéité de la répartition du bore), on constate que l'ensemble des points se groupe dans une région assez bien délimitée.

La figure 66 montre que la mobilité des trous est d'autant plus faible que le niveau de Fermi est plus bas, c'est-à-dire que le taux de bore est élevé : elle varie approximativement de 10^3 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (pour ε_o = 0,09 eV, soit environ 0,018 % de bore effectivement substitué) à 5.10^2 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (pour ε_o = 0,15 eV, soit environ 0,05 % de bore effectif).

Ces valeurs sont obtenues à température ordinaire, mais nous avons vu que A et $\rho_{//}$ dépendent fort peu de la température. Elles sont un peu plus faibles que celles obtenues par Klein (46) (760 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour un pyrocarbone contenant 0,1 % de bore) et que celles données par Soule (58) pour un monocristal de graphite dopé au bore (1600 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour 0,04 % de bore). On peut donc les considérer comme satisfaisantes, ce qui confirme la validité de notre détermination de ε_o à partir du diamagnétisme.

L'évolution de μ en fonction du taux de bore est aussi celle que l'on pouvait attendre d'après les travaux antérieurs (46) (58). Plus précisément, si l'on écrit la mobilité sous la forme $\mu = e\,\tau/m^*$, où τ est le temps de relaxation moyen des trous, et m^* leur masse effective moyenne, on voit que la décroissance de μ peut être due à l'augmentation de m^*, ou à la diminution de τ, ou encore à ces deux facteurs à la fois. La masse effective m^* à prendre ici en considération est une moyenne, mais les porteurs de charges dont l'énergie est voisine du niveau de Fermi sont en nombre prépondérant : parmi ceux-ci, les uns, dans la bande E'_{31} (Fig. 57), ont une masse effective très grande, et les autres, dans la bande E'_2 ont une masse effective qu'on peut assimiler, comme nous l'avons montré en définissant le modèle B.3.B., à m/α . On peut donc considérer, en première approximation, que la

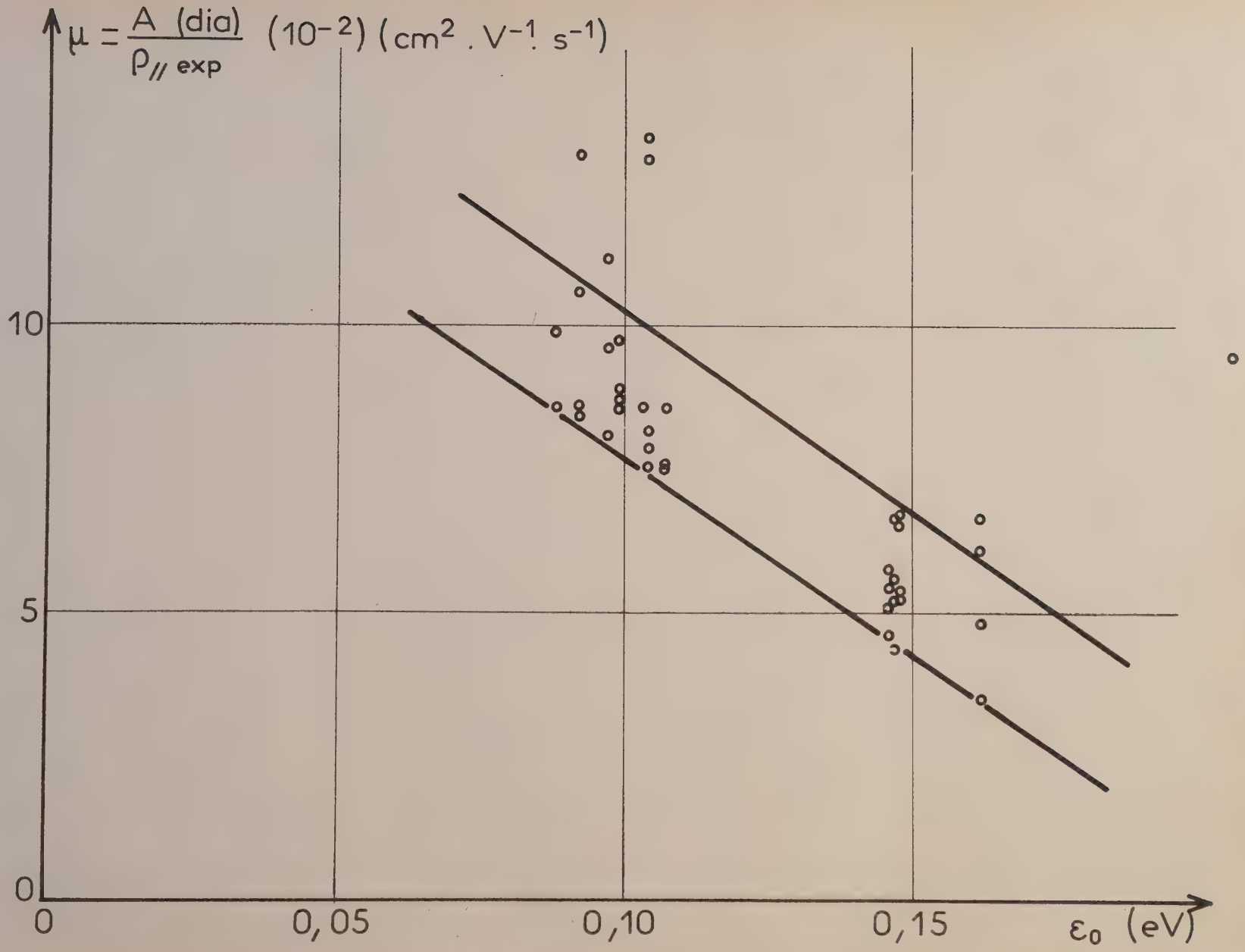

$\mu = \frac{A\ (dia)}{\rho_{//\ exp}}$ (10^{-2}) $(cm^2 . V^{-1} . s^{-1})$
10
5
0
0
0,05
0,10
0,15
ε_0 (eV)

Figure 66

valeur moyenne de $1/m^*$ est $\alpha/2m$. Par suite, τ est proportionnel à μ/α.

La figure 67 représente l'évolution de μ/α en fonction de ε_o : on voit que cette quantité varie peu. Il semble donc que τ ne subisse qu'une très légère décroissance quand augmente le taux de bore, et que la diminution de la mobilité des porteurs de charge soit essentiellement due à l'augmentation de leur masse effective moyenne.

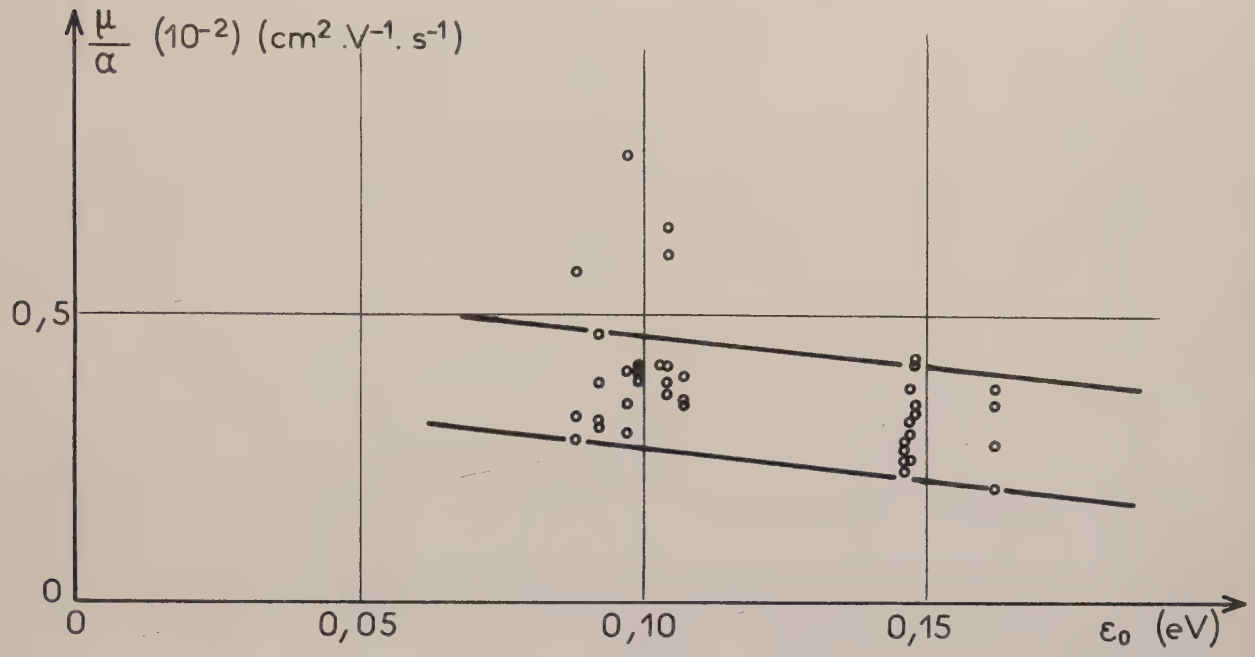


Figure 67

Ce résultat s'explique probablement par le fait que, dans les pyrocarbones faiblement borés que nous étudions ici, les collisions des porteurs de charges se font beaucoup plus avec les défauts du réseau qu'avec les atomes de bore : pour un taux de bore effectif de 0,05 % la distance moyenne entre deux atomes de bore substitués est en effet de l'ordre de 70 Å, alors que le diamètre moyen L_a des cristallites de ces pyrocarbones (47) est environ 80 Å : quant aux atomes de bore non substitués, ils sont sans doute groupés en amas entre les cristallites. Un électron a donc beaucoup plus de chances

de rencontrer le bord d'un cristallite qu'un atome de bore substitué, d'où il résulte que τ dépend peu du taux de bore tant que celui-ci reste faible.

C - Interactions entre les couches graphitiques -

Nous avons déjà noté que, dans le modèle G.T.D., la masse effective moyenne des trous est particulièrement faible pour $|E| < 2\gamma$. Ceci nous a conduits à assimiler à $2\gamma_1$ le paramètre $\Delta E/2$ du modèle B.3.B., et à faire correspondre la masse effective m/α' aux électrons d'énergie $E = -2\gamma_1$ de la bande E'_2 (Fig. 57).

Dans la mesure où cette assimilation est valable, les valeurs de ΔE obtenues (tableau XVIII) montrent donc que le paramètre γ_1 d'interaction entre couches graphitiques varie approximativement de 0,02 eV à 0,025 eV (exceptionnellement 0,04 eV) suivant le taux de bore. Ces valeurs, naturellement beaucoup plus faibles que celles généralement admises pour le graphite (environ 0,3 eV) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues (53) dans le cadre du modèle G.T.D. pour les pyrocarbones non borés (0,015 eV). Il y a donc là un accord satisfaisant, compte-tenu du caractère approximatif de cette correspondance entre ΔE et γ_1.

L'augmentation régulière de ΔE en fonction du taux de bore (ΔE est presque proportionnel à ε_o) ne nous semble pas, pour le moment, avoir de signification physique claire.

D - Corrélation entre α' et ΔE, α et ε_o -

La masse effective m/α' est attribuée aux électrons d'énergie $E = -2\gamma_1$ dans la bande E'_2. Or, le modèle que nous avons utilisé dérive du modèle S.W., dans lequel ces électrons ont pour masse effective (59), quand $k_z = 0$ (Fig. 57) :

$$m^*_1 = h^2\gamma_1/3\pi^2a^2\gamma_o^2$$

ce qui donne, avec $\gamma_o = 2,8$ eV,

$$\frac{m^*_1}{m} = \frac{\gamma_1(eV)}{4,64}$$

Il est intéressant de comparer les valeurs de α' avec celles que donne cette formule : si l'on assimile $\frac{\Delta E}{2}$ à $2\gamma_1$ on devrait en effet avoir $\alpha' = 4,64/\gamma_1$ ou

$$\frac{\alpha'\Delta E}{4} = 4,64$$

La figure 68 représente les variations de $\alpha'\Delta E/4$ en fonction de ε_o : aucune évolution systématique n'apparaît, et les valeurs sont, à l'exception d'une seule (échantillon 160), groupées entre 4 et 6. Ceci confirme donc notre interprétation et justifie l'assimilation que nous avons faite entre $\Delta E/2$ et $2\gamma_1$.

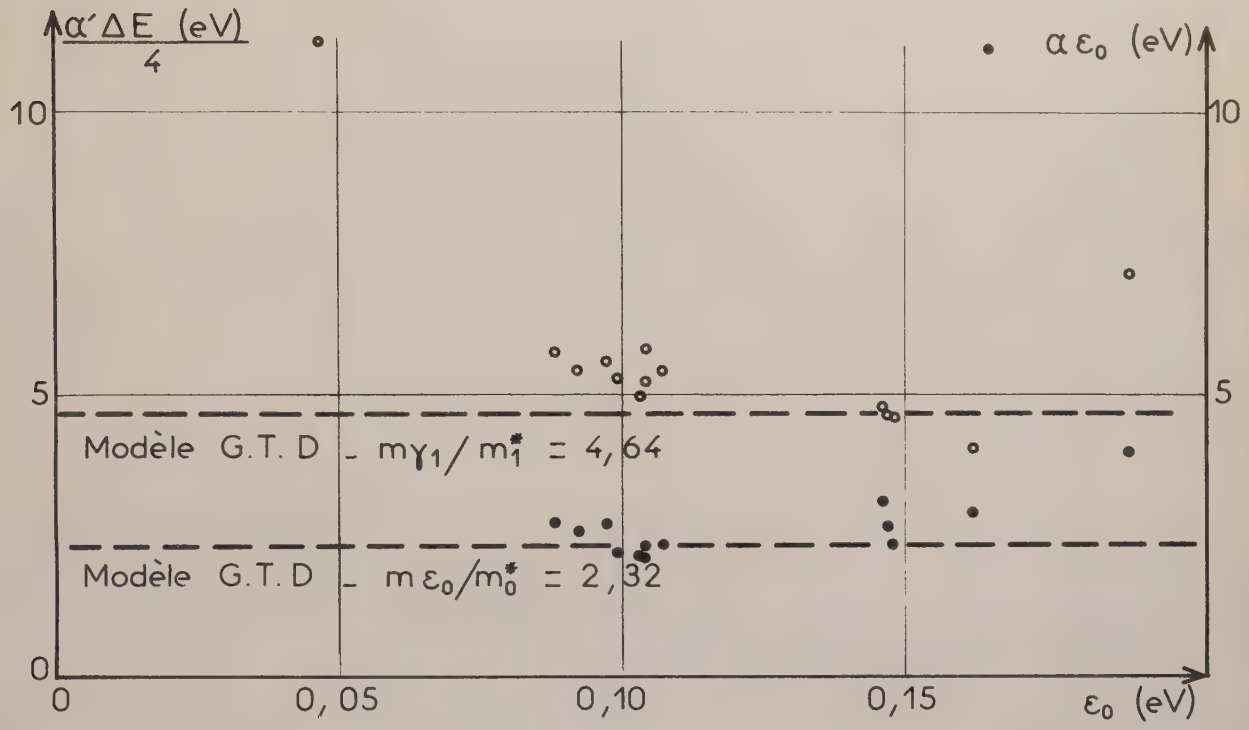


Figure 68

Un raisonnement tout à fait semblable peut être fait à propos de α et ε_o : nous assimilons m/α à la masse effective des électrons de la bande E'_2 au voisinage du niveau de Fermi. Un calcul simple dans le cadre du modèle G.T.D. montre que, dans le cas où γ_1 est petit devant ε_o, cette masse effective est donnée par l'expression approchée

$$m^*_o = \frac{2\varepsilon_o h^2}{3\pi^2 a^2 \gamma_o^2}$$

On doit donc avoir si $\alpha = m/m^*_o$ (avec $\gamma_o = 2{,}8$ eV)

$$\alpha\varepsilon_o = 2{,}32 \quad (\varepsilon_o \text{ étant exprimé en eV}).$$

La figure 68 représente les variations de $\varepsilon_o\alpha$ en fonction de ε_o : là encore aucune évolution systématique n'apparaît, et là encore (toujours à l'exception de l'échantillon 160) toutes les valeurs de $\varepsilon_o\alpha$ sont bien groupées au voisinage de la valeur théorique. On peut donc bien considérer m/α comme la masse effective des porteurs de charge de la bande E'_2 au voisinage du niveau de Fermi.

Cette interprétation soulève cependant une difficulté car nous avons dit, en définissant le modèle B.3.B., que pour une énergie donnée, la masse effective des porteurs de la bande E'_{3l} est généralement très supérieure à celle des porteurs de la bande E'_2 (Fig. 57), ce qui permet d'attribuer à ces derniers la quasi-totalité du diamagnétisme observé. En fait, un calcul détaillé des masses effectives montre que, pour les valeurs de ε_o et γ_1 utilisées ici, la masse effective au niveau de Fermi dans la bande E'_{3l} n'est supérieure que de 50 % environ à celle de la bande E'_2. Il faudrait donc attribuer le diamagnétisme observé à basse température à l'ensemble des porteurs de charges de la double bande de valence, ce qui reviendrait à peu près à doubler la densité des niveaux d'énergie du modèle B.3.B. au voisinage du niveau de Fermi, et donc à diviser par 2 les valeurs de α que nous avons obtenues : l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de $\alpha\varepsilon_o$ ne serait alors plus aussi satisfaisant. Nous ne voyons pas, pour le moment, de solution à cette difficulté, sauf naturellement à admettre que les formules rigoureuses issues du modèle S.W. et du monocristal de graphite ne sont pas intégralement transposables au modèle G.T.D. et aux pyrocarbones.

CONCLUSION

-:-:-:-:-:-

La première partie du présent travail a donc consisté en une étude des propriétés électroniques des alliages de bismuth à faible taux d'antimoine : la structure électronique de ces monocristaux présentant une grande similitude, au moins d'un point de vue qualitatif, avec celle des carbones pré-graphitiques, nous espérions tirer de cette recherche des enseignements applicables aux carbones. Cet espoir a été déçu, en ce sens que ce sont au contraire plutôt nos connaissances sur les carbones qui nous ont aidé à interpréter les résultats de notre étude expérimentale des alliages BiSb. Néanmoins nous avons pu préciser et compléter sur certains points les données antérieures concernant ces solutions solides, qui présentent un grand intérêt du point de vue des applications en électronique, comme en témoignent les nombreux travaux qui leur ont été consacrés au cours des récents mois.

Nous avons confirmé la validité du modèle à trois types de porteurs (électrons, trous lourds et trous légers), et nous avons vérifié que la bande des trous lourds s'éloigne progressivement de la bande de conduction quand le taux d'antimoine augmente. Nous avons pu calculer avec une assez bonne précision les nombres de porteurs et leurs mobilités entre 77 et 300°K. Nous avons obtenu une valeur approchée mais satisfaisante de la largeur de la bande interdite entre bande de conduction et bande des trous légers. Nous avons enfin pu suivre l'évolution du niveau de Fermi en fonction du taux d'antimoine.

Si cette première étude ne nous a guère apporté de lumières sur la structure électronique des carbones, la seconde partie en revanche, consacrée aux pyrocarbones borés, nous a permis de montrer que les propriétés électroniques de ces solides sont justiciables d'un modèle unique.

Le présent travail ne porte, il est vrai, que sur un nombre restreint de propriétés (para et diamagnétisme, effet Hall et résistivité électrique parallèlement au plan de dépôt), mais nous pensons avoir établi que cet ensemble s'interprète de manière satisfaisante dans le cadre du modèle G.T.D. (simplifié en modèle B.3.B. pour l'interprétation du diamagnétisme).

L'accord entre les prévisions théoriques et l'expérience est généralement bon, compte-tenu de l'imprécision de certaines mesures ; il est même

excellent lorsque les mesures sont précises (diamagnétisme). Quant aux valeurs trouvées pour les divers paramètres du modèle, elles forment un ensemble cohérent et tout à fait compatible avec les valeurs des paramètres γ_o et γ_1 du modèle S.W. du graphite : interactions de 0,02 à 0,025 eV entre couches graphitiques du pyrocarbone, masses effectives de 0,03 m à 0,06 m au voisinage du niveau de Fermi, et de 0,003 m à 0,006 m au voisinage de l'arête de la zone de Brillouin. Les valeurs obtenues pour la mobilité des porteurs sont également satisfaisantes (500 à 1000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) : leurs variations avec la quantité de bore nous ont amenés à conclure que les collisions avec le réseau se font beaucoup plus aux bords des cristallites que sur les atomes de bore substitués, relativement peu nombreux aux faibles taux de bore utilisés dans le présent travail (0,04 à 0,15 % de bore total, l'efficacité du dopage variant de 30 à 60 %).

Contrairement à ce qui se passe pour tous les autres carbones "pré-graphitiques" (39), on a donc ici de bonnes raisons de penser qu'un modèle unique rendra compte de toutes les propriétés électroniques.

Cette situation avantageuse permet de penser qu'une étude systématique de la graphitation de ces pyrocarbones fournira des résultats particulièrement intéressants, en ce qui concerne aussi bien la modification progressive des valeurs des paramètres caractéristiques que la cinétique de leur évolution.

BIBLIOGRAPHIE

1 - GAY - Cristallographie géométrique (Edition Gauthier-Villars année 1959)

2 - P. CUCKA & C.S. BARRETT - Acta crystallographica 15,865 (1962)

3 - HANSEN - Constitution of binary alloys Mc Graw - Hill Book Company (1958)

4 - W.F. EHRET & M.B. ABRAMSON - J. Am. Chem. Soc. 56, 385 (1934)

5 - BOWEN & MORRIS JONES - Phil. Mag. 7 13, 1029 (1932)

6 - A.L. JAIN - Phys. Rev. 114, 1518 (1959)

7 - JONES - Proc. Roy. Soc. (London) A 155, 653 (1936)

8 - M. DUGUE - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux - (1964)

9 - B. ABELES & S. MEIBOOM - Phys. Rev. 101, 544 (1956)

10 - D. BROWN & F.K. HEUMANN- J.A.P. 35, 6 (1964°

11 - G.E. SMITH & R. WOLFE - J.A.P. 33, 841 (1962)

12 - J.L. MALGRANGE - Thèse de 3ème cycle - Paris - (1962)

13 - TANUMA - J. Phys. Soc. JAPAN 16, 2349 (1961)

14 - SUBRAMANIA AIYAH SRINIVASAN & M. RODOT - C.R. Acad. Sc. Paris, T. 258, Groupe 6, 1er juin 1964

15 - RÖNNLUND, L. ERICSSON & BECKMAN - Arkiv. För Fysik band 29 nr. 16 (1965)

16 - SHOENBERG - Proc. Roy. Soc. (London) A 170, 341 (1939)

17 - E.I. BLOUNT & M.H. COHEN (communication privée)
Pour la description du modèle voir B. LAX - Revs. Modern Phys. 30, 135 (1958)

18 - GOETZ & FOCKE - Phys. Rev. 45, 170 (1933)

19 - D. SHOENBERG & UDDIN - Proc. Roy. Soc. (London) A 156, 687-701 (1936)

20 - GALT, J.K. YAGER, MERRITT, CELTIN, DAIL - Phys. Rev. 100, 748 (1955)

21 - AUBREY, CHEMBERS - J. Phys. Chem. Soc. 3, 128 (1957)

22 - R.N. ZITTER - Phys. Rev. 127, 1471 (1962)

23 - L. LERNER- Phys. Rev. 127, 1480 (1962)

24 - JURETSCHKE H.J. - Acta Cryst. 8, 716 (1955)

25 - N.B. BRANDT, E.A. SVISTOVA & R.G. VALEEV - J.E.T.P. Letters 6, 203 (1967)

26 - N.B. BRANDT, L.G. LYNBUTINA & N.A. KRYVKOVA - Zh. Eksp. Teor. Fig. 53, 134-41 (1967)

27 - B.I. VERKIN, L.B. KUZ'MICHEVA & I.V. SVECHKAREV - JETP Letters 6, 225 (1967)

28 - Tackehito YAZAKI & Yuzo ABE - J. Phys. Soc. Japan 24, n°2, February (1968)

29 - M.R. ELLETT, R.B. HORST, L.R. WILLIAMS & K.F. CUFF - J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 666-72 (1966)

30 - R. POINTEAU & E. POQUET - C.R. 249, 546-8 (1959)

31 - K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA & S. BANERJEE - Phil. Trans. Roy. Soc. A 231, 235 (1933)
K.S. KRISHNAN & S. BANERJEE - Phil. Trans. Roy. Soc. A 234, 265 (1934-35)

32 - N. LUMBROSO - Ann. Chim. (Paris) 13, I, 687-744 (1956)

33 - B. LEMANCEAU - Thèse Bordeaux (1958)

34 - E. POQUET, A. PACAULT, N. LUMBROSO & J.V. ZANCHETTA - C.R. 250, 706 (1960)

35 - A. PACAULT, J. DUCHENE & J. BAUDET - C.R. 250, 3641 (1960)

36 - S. GROMB - J. Chim. Phys. 61, 864 (1964)

37 - NUSBAUM - Phys. Rev. 2 29, 370 (1927)

38 - BRANDT N.B. - Sov. Phys. JETP 11, 975 (1960)

39 - F. BOY & A. MARCHAND - Carbon 5, 227 (1967)

40 - Voir par exemple - Les Carbones Tome I, p. 347-354

41 - L. LANDAU - Zeit. f. Physik. 64, 629 (1930)

42 - E.N. ADAMS - Phys. Rev. 89, 633 (1953)

43 - J.E. HELBORN & E.H. SONDHEIMER - J. Phys. Chem. Solids 13, 105 (1960)
L.M. ROTH - J. Phys. Chem. Solids 23, 433 (1962)
E.I. BLOUNT - Phys. Rev. 126, 1636 (1962)

44 - SMITH, BAROFF, ROWELL - Phys. Rev. 135 A. 1118 (1964)

45 - Les Carbones - Chap. XF. Masson (1965)

46 - KLEIN C.A. - J. Appl. Phys. 33, 3338 (1962)

47 - PACAULT A, E. POQUET & H. GASPAROUX - Carbon 3, 65 (1965)

48 - P. DELHAES - Comptes-Rendus, 261, 1298 (1965)

49 - Mc CLURE J.W. - Proceedings of the Fourth Carbon Conference, p. 177, Pergamon (1959)

50 - A. PACAULT & Coll. - Comptes-Rendus 261, 3589 (1965)

51 - Les Carbones, Chap. VI,Masson (1965)

52 - J.C. SLONCZEWSKI & P.R. WEISS - Phys. Rev. 109, 272 (1958)

53 - A. MARCHAND - Carbon 1, 75 (1963)

54 - R.R. HAERING & WALLACE P.R. - Phys. Chem. Solids 3, 253 (1957)

55 - A. MARCHAND - Comptes-Rendus, 264, 1736 (1967)

56 - E. POQUET - J. Chim. Phys. 60, 566 (1963)

57 - A. MARCHAND & P. DELHAES - Carbon 3, 115 et 125 (1965)

58 - D.E. SOULE - Proceedings of the Fifth Carbon Conference Penn. State 1, 13 (1961) ; I.B.M. J. Res. Devel. 8, 268 (1964)

59 - Voir par exemple NOZIERES P. - Phys. Rev. 109, 1510 (1958)

DEUXIEME SUJET DE THESE

MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

Vu et approuvé

Bordeaux, le .....

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R.CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le .....

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J.BABIN